

钛基体与铝基高温防氧化涂层界面结构研究

荣 菊^{1,2}, 王 远³, 李如燕¹, 于晓华¹, 孟 堃³

(1. 昆明理工大学 固体废弃物资源化国家工程研究中心, 云南 昆明 650093)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 西南林业大学, 云南 昆明 650224)

摘 要: 以 Al 粉为主料, Sn 粉、SiO₂ 粉、苯丙乳液、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等为配料制备高温防氧化涂料。将涂料喷涂到钛基体表面, 然后置于 1050 °C 恒温 8 h, 对比喷涂与热处理前后表面形貌。利用金相显微镜观察裸露面和喷涂面经热处理后的氧化层组织, 使用场发射扫描电镜、能谱分析仪研究涂层界面处的微观形貌和元素扩散, 采用 X 射线衍射仪探讨涂层界面处的相结构。结果表明, 喷涂铝基高温防氧化涂层后, 表面没有裂纹也没有出现脱落, 表面仍保持原金属光泽, 能够有效地减缓钛基体热加工过程中的高温氧化。涂层厚度对 Ti-Al 扩散层的厚薄无明显影响, 扩散层形成了 Al₂O₃-TiAl 和 TiAl₃-Ti 多层结构, 且涂层厚度为 50 μm 左右时已经具有较好效果。

关键词: 高温抗氧化涂层; 钛基体; 热加工过程; 界面微观结构

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0682-05

钛及钛合金在热加工过程中极易发生氧化反应, 形成硬而脆的氧化皮。该层氧化皮不但极大地浪费原材料(最多可达 2.2%), 使合金元素产生贫化, 还给后续加工造成诸多不便^[1-3]。通常, 除去表面氧化皮需要大量的人力、物力, 经济损失不可估量^[4]。

为解决上述问题, 材料工作者研发了各种真空热加工技术和惰性气体(一般是氩气)保护技术^[5]。然而, 该类技术虽有一定的防护效果, 但局限性也较大, 只适合处理小工件, 不能覆盖整个大型工件表面。于是, 研发人员研制了一些高温防护涂层。20 世纪 50 年代末期, 美国、日本和西欧等发达国家已采用玻璃、硅酸盐基涂料, 在压制、挤压、模锻、轧制和热处理高合金钢、普通碳钢和多种合金时防止氧化^[6-9]。如美国 Turco Pretreat 牌号涂层专门用于钛合金的防氧化热处理^[6]。此外, 俄罗斯的 3BT 系列^[7]和英国的 Berkatekt 系列涂层^[8]也有一定的效果。研究发现, 玻璃或陶瓷水解性较弱, 须采用强碱蒸煮或强酸浸泡方能去除^[9]; 而且金属钛与氧结合能力较强, 能夺走 SiO₂ 中的氧原子, 效果不如意的同时还给工业应用带来麻烦并增大成本^[10]。

中国对钛及钛合金高温防护涂层的研制始于 20 世纪 70 年代末, 并且也以玻璃基涂层为主。目前, 主

要有 KBC 系列、FR 系列等几种型号^[5]。实验表明, 中国研制的高温防护涂层使用效果并不理想, 存在使用温度范围窄、性能不稳定、防护效果差、使用后脱膜困难等诸多问题^[11,12]。因此, 研制高效铝基高温防氧化涂料, 探讨涂料与钛坯的界面结构, 对钛材的工业应用有着重要意义。

本研究结合英国 Mathys 系列涂层^[8], 日本相关资料^[10], 参考钛-铝涂层的优良抗氧化特性^[13-15], 选择 Al 粉为主料, Sn 粉、SiO₂ 粉、苯丙乳液、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等为配料, 制备高温防氧化涂料。将涂料喷涂到钛基体表面, 然后置于 1050 °C 恒温 8 h, 对比喷涂与热处理前后钛坯表面形貌。利用金相显微镜、场发射扫描电镜、能谱分析仪和 X 射线衍射仪研究铝基高温防氧化涂层的抗氧化能力、界面微观结构和相形成机理。

1 实 验

配制 1 L 铝基涂料, 其中苯丙乳液、Al 粉、Sn 粉、SiO₂ 和聚乙烯醇总量为 952.5 g。具体的方法如下: 室温常压下称取 10.50% (质量分数, 下同) 苯丙乳液(固含量 50%), 并置于预定容器中。称取 83.95% 的 Al 粉和 5.25% 的 Sn 粉, 在不断搅拌条件下缓慢加入容

收到日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(51264016, 513011446)

作者简介: 荣 菊, 女, 1984 年生, 博士生, 昆明理工大学固体废弃物资源化国家工程研究中心, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-5186371, E-mail: jrong13b@imr.ac.cn

器,且在粉末加入量接近一半时逐渐添加去离子水,使之充分混合。随后加入 0.12% 的 SiO_2 和 0.06 % 聚乙烯醇,混合均匀。待混合液体均匀稳定后,再加入 0.12 % 羧甲基纤维素,并加入去离子水稀释至 1 L。

将按上述步骤配成的铝基高温防氧化涂料用自动化喷枪(天津市拓宝科技有限公司,型号:006-1589)喷涂于尺寸规格为 100 mm×50 mm×20 mm 的 TA17 钛合金单面,喷涂量根据涂料固化后形成涂层的平均厚度(分别约为 50、100 和 150 μm)加以控制。随后,在室温常压下放置 5 min 使之自然固化,送入 1050 $^{\circ}\text{C}$ 退火炉恒温加热 8 h(由于工件热轧温度一般在 1050 $^{\circ}\text{C}$ 左右,所以选择此温度热处理)。检测发现,本涂料不含任何 RoHS 质量中限制使用的有害元素,对环境无污染,工艺简单,可操作性强,且能长期保存,因而具有较大实用价值。

热处理工艺完成后,对比喷涂与热处理前后钛基体表面形貌。利用蔡司 LSM 510 金相显微镜观察裸露面和喷涂面经热处理后的氧化层组织,研究铝基高温防氧化涂层的抗氧化能力;使用日本理光 JSM1600-LV 扫描电镜(SEM)、INCA 能谱分析仪,分析涂层界面处的微观形貌和元素扩散;采用 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪,探讨涂层界面处的相结构。

2 结果与讨论

2.1 涂层喷涂与热处理前后测试

铝基高温防氧化涂料喷涂与热处理前后表面形貌

如图 1 所示。图 1a 为涂料喷涂前的初始表面,图 1b 为未经涂料保护的钛基体经热处理后表面,图 1c 为涂料喷涂后的表面,图 1d 为使用涂料保护的钛基体热处理后表面。实验热处理条件为 1050 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 8 h。

对比图 1a 和 1c 可见,喷涂铝基高温防氧化涂料后,涂层面仍保持原有颜色,未见明显的开裂,涂覆性能较好;对比图 1b 和图 1d 可见,经 1050 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 8 h 处理后,裸露面失去了金属光泽,发生了严重的氧化,同时氧化层发生了明显的剥落,经测试剥落层平均厚度超过 1 mm。这一现象表明,氧化皮层的脱落将消耗大量原材料,这在实际应用中是应极力避免的。而图 1d 中表面仍保持金属光泽,未见氧化层脱落,有效阻止了钛基体的高温氧化。

2.2 界面处各元素的扩散与分布

为了更好地分析不同厚度铝基高温氧化防护涂层的防护效果,给出钛基体试样的氧化层特性是极有必要的。不同厚度铝基高温氧化防护涂层试样经 1050 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 8 h 处理后的裸露面截面形貌如图 2 所示。由图 2 可见,试样裸露面都发生了较为明显的氧化现象。

图 2a 中,残留在钛基体上的氧化层厚度约为 335 μm ,且表面氧化层组织较为粗大,内部氧化层沿着晶界方向逐渐深入并呈针状,这说明钛合金在氧化过程中,氧原子由外而内逐渐侵入晶界(能量较高)处。图 2b 中,残留在钛基体上的氧化层厚度约为 330 μm ,此时较为粗大的表面氧化层出现了轻微的脱落,并且沿着晶界方向的氧化程度仍然较高。图 2c 中,残留在

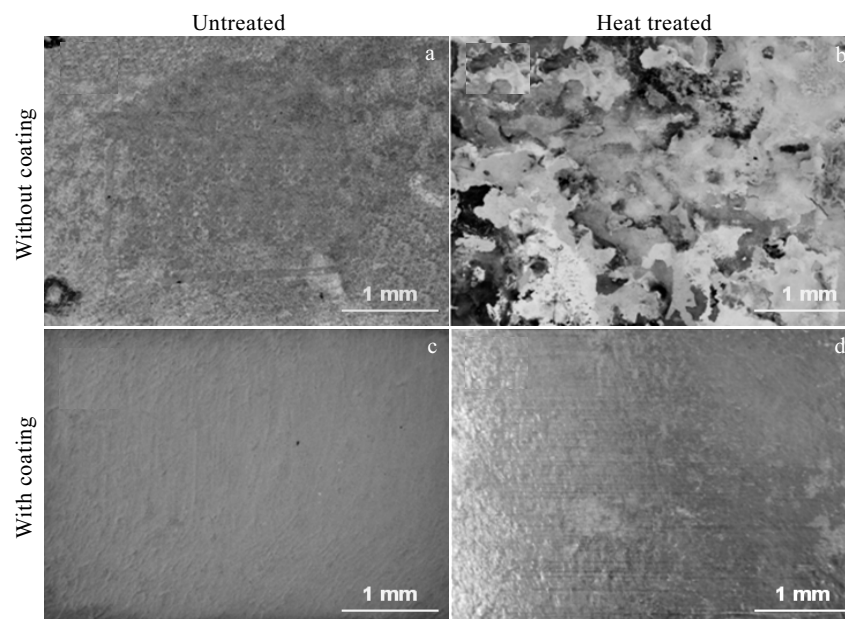


图 1 铝基高温防氧化涂料使用前对比

Fig.1 Comparison of the surface with and without high temperature oxidation resistance aluminum-base coating

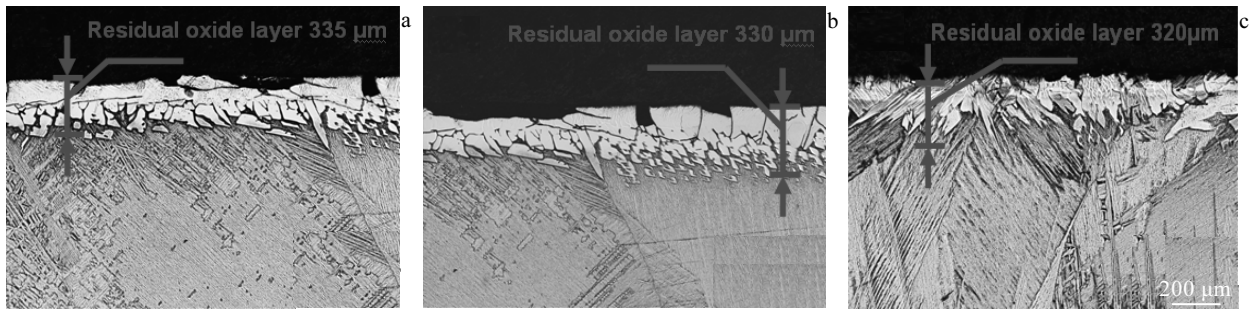


图 2 不同厚度铝基高温抗氧化涂层裸露面截面的金相照片

Fig.2 OM images of cross-section of exposed surface of high temperature oxidation resistant aluminum-base coating with different average thickness of 50 μm (a), 100 μm (b), and 150 μm (c)

钛基体上的氧化层厚度约为 320 μm，此时晶界方向氧化严重，较为粗大的表面氧化层较少，取而代之的是细长、尖锐的内部氧化层。

比较不同厚度涂层经 1050 °C 恒温 8 h 处理后的氧化层截面可以发现，钛合金氧化是由表向里逐渐深入的过程。该过程中，氧化层沿着晶界（能量较高）处逐渐深入并呈针状，随后逐渐长大连成一片，长大到一定程度后开始断裂并脱落。

图 3 为不同厚度铝基高温氧化防护涂层试样喷涂面经 1050 °C 恒温 8 h 处理后的截面情况。可以看出，喷涂面经 1050 °C 恒温 8 h 处理后的截面主要分为 3 层：防高温氧化铝基涂层、中间夹层和钛基体，未见明显氧化层。

对比图 3d, 3e, 3f，中间夹层厚度基本接近，分别为 5、4 和 4 μm，这说明涂层厚度对中间夹层厚度的影响不大。根据材料热力学原理，钛基体相同，热处理温度相同，扩散层厚度应变化不大，这与实验结果相吻合。此外，当热处理温度升高到 1050 °C 时，对于 Al 而言已经超过其熔点（Al 熔点为 660 °C），铝基涂层则更容易氧化为致密的 Al₂O₃ 保护层^[16]，而中间夹层以致密的 TiAl₃ 和 TiAl 相为主（参考 Ti-Al 相图 Al 含量为 85%，1000 °C 左右的主体相）。

为了更为清晰地观察铝基高温抗氧化涂层与基体元素的扩散和微观界面结构，图 4a, 4b 和 4c 分别给出了不同厚度涂层至基体的 EDS 线扫描结果。从图 4 中可以看出，不同厚度涂层的 Ti 元素和 Al 元素随着

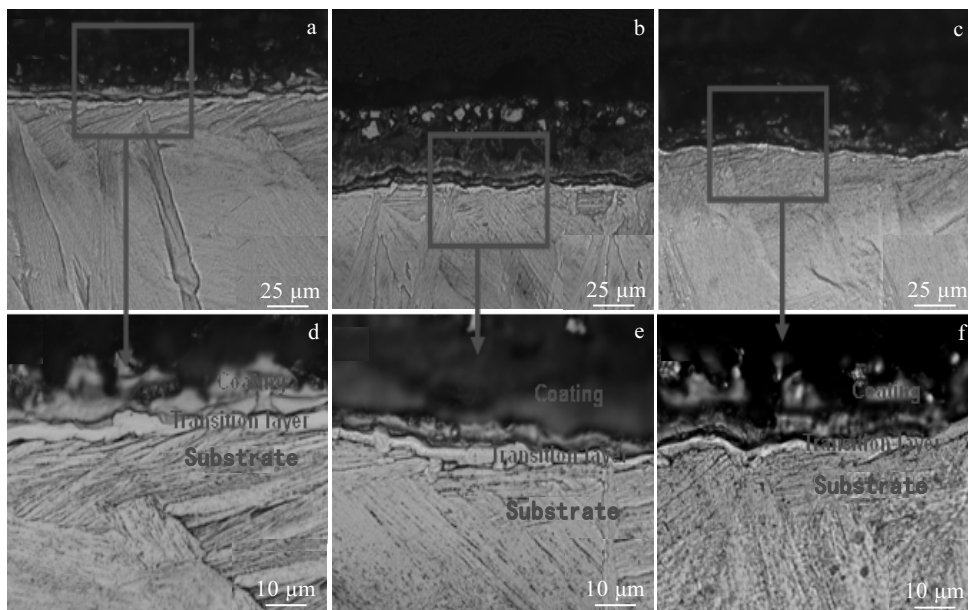


图 3 不同厚度铝基高温抗氧化涂层喷涂面截面的金相照片

Fig.3 OM images of cross-section of spraying surface of the high temperature oxidation resistant aluminum-based coatings with different average thickness: (a, d) 50 μm, (b, e) 100 μm, and (c, f) 150 μm

涂层厚度的增加而发生剧烈的扩散。

从图 4a 中可以发现, Al 元素由涂层表面逐渐深入过程中, 浓度发生了 3 次较大的波动, 第 1 次出现在涂层与中间夹层的界面处, 第 2 次出现在中间夹层内部, 第 3 次出现在中间夹层与基体的界面处。而 Ti 元素则表现较为平稳, 从基体到涂层, 含量逐渐降低。这说明发生扩散时, 以 Al 元素为主导, Ti 元素为辅助, 这一现象说明 Ti 元素的扩散激活能比 Al 元素要高^[16,17], 因此 Ti 扩散缓慢而 Al 则扩散迅速; 涂层和基体的结合, 不是以界面推进形式发生, 而是以共晶相变形式变化(参考 Ti-Al 相图中 Al 含量 85%, 1000 °C 左右的主体相)。此外还可以发现, 中间夹层厚度不随涂层厚度而变化, 这说明微观界面的结合程度较好。图 4b 中, Al 元素的

波动变化更大, 出现了数个波动峰值, 结合界面较图 4a 中更加复杂多变, 还出现了中间夹层往涂层内部深入的情况。根据材料热力学理论^[14], 发生共晶反应时, Al 元素含量对界面和产物有较大影响, 因此涂层厚度增加, 界面变得复杂。图 4c 中, Al 元素发生了更为剧烈的波动, 而 Ti 元素仍然较为平稳, 界面不规则度更大。总而言之, 涂层厚度对扩散层深度影响不大, 但对微观界面结合有较大影响, 且对比 3 种涂层厚度可以发现, 厚度 50 μm 左右界面处连接紧密且元素波动相对较小, 因此初步认为 50 μm 效果较好(亦可节省防高温氧化铝基涂料)。

不同厚度铝基高温防氧化涂层热处理后的 XRD 图谱如图 5 所示。由于涂层厚度对相组成影响不大, 故选择具有代表性的 50 和 150 μm 试样进行对比分

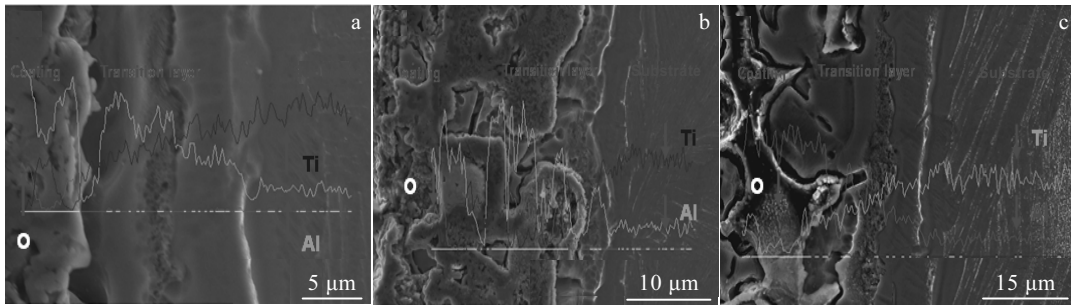


图 4 不同厚度涂层至基体区域的 EDS 线扫描

Fig.4 EDS line scan from the coating with different thickness to the substrate: (a) 50 μm, (b) 100 μm, and (c) 150 μm

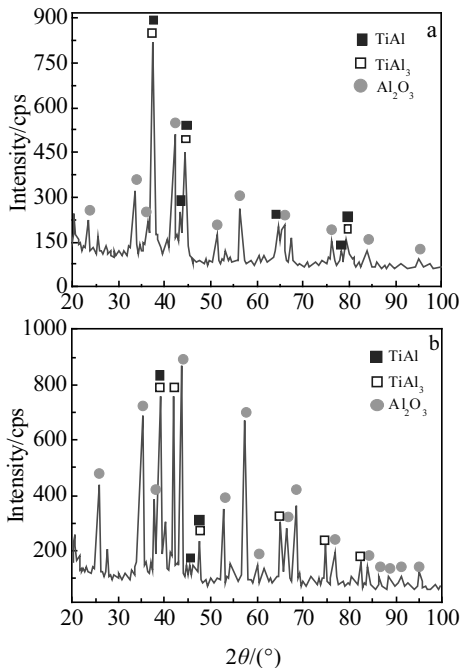


图 5 不同厚度涂层热处理后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of coating with different thickness after heat treatment: (a) 50 μm and (b) 150 μm

析, 试验结果分别见图 5a 和图 5b。测量前先采用剥离法进行预处理。

可以发现, 涂层相组成主要为 TiAl₃ 和 TiAl 相, 并夹杂有 Al₂O₃ 相, 未见纯 Al 相的特征峰。这说明 Al 粉已经在热处理过程中氧化为致密的 Al₂O₃ 相, 且中间夹层相结构与相图预测相一致, 为 TiAl₃ 和 TiAl 相。相比之下, 图 5a 特征峰较为清晰明显, 而图 5b 特征峰较多而杂乱, 由此可以推断, 涂层厚度对中间夹层处的相构成影响不大。热力学理论表明, 微观相结构较为复杂, 热应力和内应力应该较大^[16,17], 涂层进行剥离时更为容易。总的来说, 铝基高温防氧化涂层在热处理后, 形成了致密的 Al₂O₃ 层和 TiAl₃ 以及 TiAl 层, 在数层结构的保护下, 钛基体高温氧化不易发生。

3 结 论

1) 以 Al 粉为主料, Sn 粉、SiO₂ 粉、苯丙乳液、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等为配料, 可以制备高温防氧化涂料, 涂料安全可靠, 能有效防止钛及钛合金热加工过程高温氧化。

2) 涂层厚度对中间夹层处的相构成无明显影响,

且涂层厚度在 50 μm 左右已经具有较好效果。

3) 铝基高温抗氧化涂层在热处理后, 形成了致密的 Al_2O_3 层和 TiAl_3 和 TiAl 层, 在这两层结构的保护下, 钛及钛合金氧化不易发生。

参考文献 References

- [1] Xu Z F, Rong J, Yu X H *et al.* *JOM*[J], 2017, 69(10): 1848
- [2] Yankov R A, Kolitsch A, von Borany J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(17): 3595
- [3] Xu Zhefeng(许哲峰), Rong Ju(荣 菊), Yu Xiaohua(于晓华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 1961
- [4] Qi Daheng(齐大衡), Yu Jiadou(于家斗), Gu Kun(顾 昆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1987(1): 17
- [5] Wang Lianjun(王连军). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002
- [6] Moskalewicz T, Smeacetto F, Cempura G *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(21): 3509
- [7] Sarkar S, Datta S, Das S *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 2009, 203(13): 1797
- [8] Moskalewicz T, Smeacetto F, Czyska Filemonowicz A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(16): 2249
- [9] Yilmaz S, Bayrak G, Sen S *et al.* *Materials & Design*[J], 2006, 27(10): 1092
- [10] Takayama I, Yamamoto S, Kizaki M. *U S Patent*, 5 662 745 [P], 1997
- [11] Wang Lianjun(王连军), Men Changgong(孟长功), Liu Changhou(刘长厚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(2): 151
- [12] Chen Qifang(陈其芳), Wang Wei(王 维), Qiao Xueliang(乔学亮) *et al.* *Material Protection*(材料保护)[J], 2011, 44(4): 55
- [13] Moskalewicz T, Wendler B, Smeacetto F *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(24): 5876
- [14] Zheng D, Zhu S, Wang F. *Surface and Coatings Technology* [J], 2006, 200(20): 5931
- [15] Chen M, Shen M, Zhu S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(7): 3186
- [16] Yu X H, Rong J, Zhan Z L *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 83(2): 159
- [17] Yu X H, Zhan Z L. *Nanoscale Research Letters*[J], 2014, 9(1): 516

Interface Structure Between Titanium Substrate and High Temperature Oxidation Resistant Aluminum-Base Coatings

Rong Ju^{1,2}, Wang Yuan³, Li Ruyan¹, Yu Xiaohua¹, Meng Kun³

(1. National Engineering Research Center of Solid Waste Resource Recovery, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

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

(3. Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: High temperature oxidation resistant coatings were prepared using Al powder as main raw material and Sn powder, SiO_2 powder, styrene acrylic emulsion, polyvinyl alcohol, sodium carboxymethyl cellulose as burdening. Subsequently, the coatings were sprayed onto the surface of titanium substrate, and then the sample was placed at constant temperature of 1050 $^\circ\text{C}$ for 8 h; the surface topography was also compared for the flakes with coating or not. The microstructures of the exposed surface and sprayed surface were analyzed by optical microscope, the interface of coating microstructure and elements diffusion were analyzed by field emission scanning electron microscopy and energy spectrum analysis instrument, and the interface phase structure was analyzed by X-ray diffraction. The results show that high temperature oxidation resistant coatings at titanium billet surface have no cracks, without dropping from the surface and remaining metallic luster. It can effectively slow down the high temperature oxidation process of titanium billet during the thermal procedure. The effect of the coating thickness on the thickness of Ti-Al diffusion layer is not significant; the Al_2O_3 -TiAl layers and TiAl_3 -Ti multilayers co-form the diffusion layer; moreover, the excellent coating thickness is about 50 μm .

Key words: high temperature oxidation resistant coating; titanium substrate; thermal processing; interfacial microstructure

Corresponding author: Yu Xiaohua, Ph. D., Professor, National Engineering Research Center of Solid Waste Resource Recovery, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-5109212, E-mail: xiaohua_y@163.com