

铝基钛坯涂层的制备及其高温抗氧化性能

许哲峰¹, 荣 菊^{2,3}, 于晓华², 宋玉敏², 詹肇麟², 刘建雄², 孟 堃²

(1. 攀钢集团研究院有限公司 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

(2. 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)

(3. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 将 Al 粉、Sn 粉、SiO₂ 粉、苯丙乳液、聚乙烯醇和羧甲基纤维素等原料, 按照一定配比制备铝基高温抗氧化涂层, 探讨不同热处理温度和保温时间对涂层高温抗氧化性的影响。采用光学显微镜、场发射扫描电镜、能谱分析仪和 X 射线衍射仪研究喷涂和未喷涂表面的微观形貌、元素扩散和相组成。结果表明, 铝基高温抗氧化涂层能够阻止钛坯在热加工过程中产生表面氧化, 在过渡层中形成了具有良好防护作用的 Al₂O₃-TiAl 相和 TiAl₃-Ti 相, 且较适宜的处理温度为 1050 °C 保温时间为 8 h。

关键词: 铝基涂层; 钛锭; 抗氧化特性; 热加工过程

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1961-05

钛及钛合金具有十分优异的性能,但在热加工和使用过程中极易遭受高温氧化和环境脆化^[1,2]。据统计,热加工过程产生的氧化皮可达原材料比重的 2.2%^[3,4]。此外,氧化过程还会造成合金元素贫化,给后续加工造成诸多不便^[5]。

基于此,国内外研究者提出了一些保护方案,如采用各类真空热加工技术和惰性气体(一般是氩气)保护技术^[6],以及喷涂各种高温防氧化涂层^[7]。实际上,各类保护技术虽有一定防护效果,但局限性也较大,只适合处理小工件,不能覆盖大型器件;另外,高温防氧化涂层多采用玻璃、硅酸盐基涂料^[8],效果不如意并且增大成本^[9]。我国对钛及钛合金高温防氧化涂层的研制始于 20 世纪 70 年代末,迄今仍以无机非金属材料为主,主要有 KBC 系列、FR 系列等几种型号^[10]。

Al₂O₃ 薄膜致密可靠,是目前普遍认为效果最好的高温抗氧化涂层之一^[11-13]。根据 Ti-Al 平衡相图,Ti-Al 四相(Ti₃Al、TiAl、TiAl₂ 和 TiAl₃)中,TiAl₃ 能够生成具有自我修复特性的 Al₂O₃ 保护膜^[14,15]。然而,有研究表明,TiAl₃ 形成 Al₂O₃ 保护膜的效果并不理想,且主要受 N 效应的制约^[16-18]。但也有文献指出,TiAl₃ 中 Al 的原子分数高达 75%,只要在金属表面施加一层富 Al 涂层即可形成连续稳定的 Al₂O₃ 保护膜^[19,20]。因此,本研究选择 Al 粉为主要原料,Sn 粉、SiO₂ 粉、

苯丙乳液、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等为配料,按照一定配比在钛坯表面冷喷涂制备高温抗氧化涂层,利用金相显微镜、场发射扫描电镜、能谱分析仪和 X 射线衍射仪研究不同热处理温度和时间对涂层高温抗氧化性能的影响。

1 实 验

参考文献[8,9],配方包括以下部分:(1) 涂料分散剂,主要用于分散涂层中的金属粉末;(2) 高温防护剂,主要用于高温防氧化;(3) 涂料粘结剂,主要起到防护涂层和界面的连接;(4) 粘度改性剂,主要起到涂层浓度的调配;(5) 涂料稀释剂,主要用作涂料的稀释与保存。因此,本实验首先在常温常压下称取 100 g 苯丙乳液(固含量 50%),并置于预定容器中待用。称取 800 g Al 粉(比例至少应大于 75%^[19,20])、50 g Sn 和 1 g SiO₂ 粉,缓慢加入苯丙乳液中,充分混合。接着加入聚乙烯醇 0.5 g,摇匀后再加入 1 g 羧甲基纤维素,并加入去离子水稀释至 1 L 得到防高温氧化铝基涂料。具体添加顺序、原料类别和配方组成见表 1。

铝基高温抗氧化涂料制备完成后,用 DK7716 型线切割机将 TA17 钛合金板切割成尺寸为 100 mm×50 mm×20 mm,并利用自动化喷枪(天津市拓宝科技有限公司,型号:006-1589)将铝基高温抗氧化涂料冷

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(513011446); 昆明理工大学引进人才科研启动基金项目(KKSY201628022)

作者简介: 许哲峰,男,1976 年生,博士,攀钢集团研究院钒钛资源综合利用国家重点实验室,四川 攀枝花 617000, E-mail: xuzhefeng@126.com

表 1 铝基防高温氧化涂层的配方组成

Additives sequence	Materials	Content, ω/%	Function
1	Styrene-acrylic emulsion	10.05	Dispersing agent
2	Al, Sn and SiO ₂ powders	83.95、5.25 and 0.12	Protective agent
3	Polyvinyl alcohol	0.06	Binder
4	Carboxymethocel	0.12	Modifier
5	Deionized water	Up to 1 L	Solvent

喷涂于钛坯单面。5 min 自然固化后，送入不同预设加热温度和保温时间的加热炉中进行热处理（850 °C/8 h, 1050 °C/8 h 和 1050 °C/16 h）。值得注意的是，本涂料中不含任何 RoHS 质量中限制使用的有害元素，没有有毒有害物质挥发，不影响施工和环保，工艺简单可行，且能长期保存，具有一定的实用价值。

利用蔡司 LSM 510 金相显微镜观察未喷涂面氧化层的显微组织，使用日本理光 JSM1600-LV 扫描电镜（SEM）、INCA 能谱分析仪研究不同热处理条件下涂层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 冷喷涂表面形貌

利用自动化喷枪将铝基高温抗氧化涂料冷喷涂于钛坯单面，其喷涂表面和截面的 SEM 形貌如图 1 所示。其中，图 1a 为未经任何处理的表面形貌，图 1b 为砂纸去掉涂层后的表面打磨后的涂层形貌。从图 1a 可以

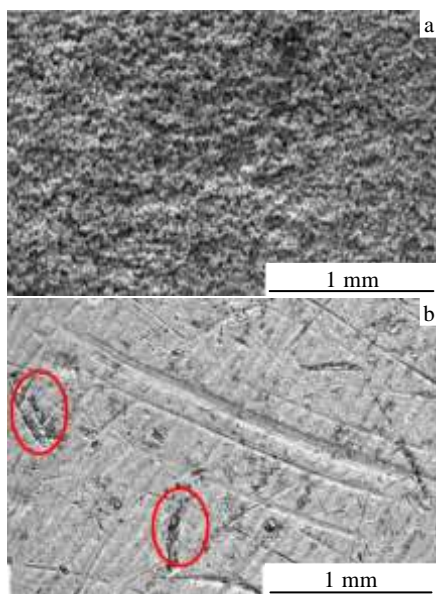


图 1 铝基涂层的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of Al-based coatings: (a) coated surface and (b) sanding coating

发现，未处理前的表面有大量颗粒状物质（主要以 Al 颗粒为主），颗粒大小均一且均匀分布，表面粗糙度较大，呈叠层薄片状。这是因为涂料受冷喷涂喷枪的冲压而发生自然堆积和一定程度的变形。为进一步探讨涂料的分散性、粘结性等指标，砂纸打磨后的涂层如图 1b 所示。图中，除有砂纸打磨的划痕之外，只有极为少量的区域涂料未完全覆盖（红色框图区域），而且涂层分布均匀，致密性良好，这说明涂层整体好，原料中的分散剂、粘结剂效果明显。总的来说，本配方冷喷涂制备的铝基高温抗氧化涂层，制备工艺简单、具有很好的涂覆性。

2.2 未喷涂面与喷涂面的界面形貌

目前，国内外在钛坯表面冷喷涂制备铝基高温抗氧化涂层的研究较少，涂层高温抗氧化机理的报道更是鲜见^[11,18,20]。据前期铝夹层瞬间液相连接制备钛钢复合板实验发现^[21,22]，铝夹层在 650 °C 以上的连接接头出现在钛侧，而打磨剥离后 Al₂O₃ 保护膜的高温抗氧化性较好，且具自我修复功能。因此，以铝为主要原料制备抗高温氧化涂层，研究热处理工艺对其高温抗氧化性的影响，有一定的现实意义。

图 2 为不同热处理条件下未喷涂钛合金截面形貌。可见，未喷涂钛合金表面形成了一定厚度的氧化层（主要是 TiO₂），且氧化层在表面呈块状，内部呈针状/尖状，并逐渐向晶界深入。这说明未喷涂表面氧化严重，氧化过程是竖直方向和水平方向逐层推进的过程：竖直方向上，由表面向内部逐步深入；水平方向上，沿着能量较高的晶界面生长。

图 2a 中，氧化层的厚度约为 320 μm，基本符合交替推进的规律，在钛合金晶界处呈现明显的针状/尖状。图 2b 中，氧化层的厚度约为 330 μm。比较图 2a, 2b 可以发现，图 2b 表面晶粒较为粗大，内部出现鱼鳞状氧化层，但厚度相差不大。这说明温度升高而保温时间不变的情况下，氧化程度有所增加，氧化层生长更为完全。图 2c 中，氧化层的厚度达 400 μm，远大于图 2a, 2b 厚度。此外，表面氧化层的晶粒更为粗大，局部出现剥离。说明氧化皮硬度较大，到一定程度时可以自动剥离、脱落，进一步向内部延伸。综

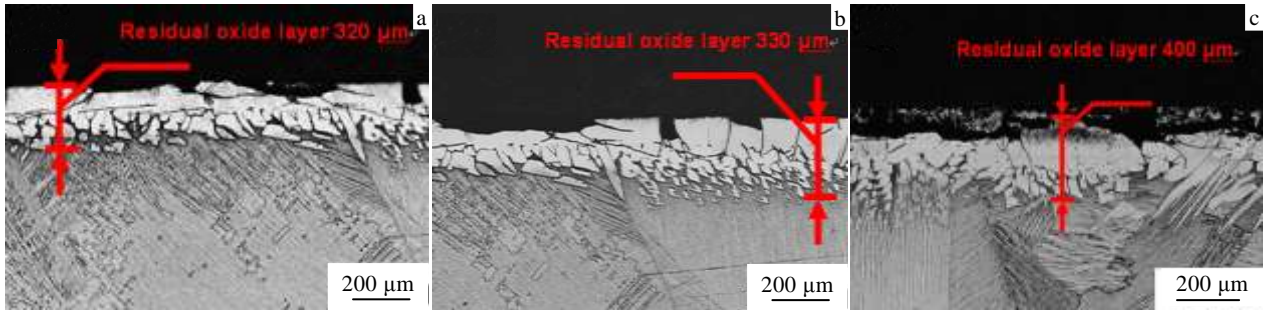


图 2 不同热处理工艺下未喷涂钛合金照片

Fig.2 Cross-section images of uncoated Ti alloy with different heat treatments: (a) 850 °C/8 h, (b) 1050 °C/8 h, and (c) 1050 °C/16 h

合图 2 可见，未喷涂面受高温氧化和环境脆化严重，且温度和保温时间增加，氧化程度增大。

图 3 为不同热处理工艺下，铝基高温抗氧化涂层的截面形貌。图 3a 和图 3b 中，由表向里依次分为 3 层：涂层、扩散层和基体层。

比较图 3a 和图 3b 可知，不同加热温度、保温时间相同的情况下，都形成致密、呈波浪形的中间层。这是因为加热温度高于 650 °C 时铝开始熔化，中间层发生共晶反应（据 Ti-Al 平衡相图），逐渐形成 Ti-Al 金属间化合物^[21,22]。由于扩散时间基本相同，扩散温度相差不大，因此扩散层厚度相差无几。

1050 °C 保温 16 h 涂层截面如图 3c 所示。图中涂层部分全部被氧化为黑色多孔状物质，扩散层消失，而基体出现了氧化层，厚度约为 250 μm。与图 2、图 3a、3b 比较发现，铝基高温抗氧化涂层面氧化皮的厚度比未涂面要薄。这表明铝基高温抗氧化涂层在 1050 °C 恒温 16 h 条件下仍具一定保护效果，但效果明显变差。

2.3 喷涂剖面各元素的分布

进一步探讨喷涂剖面的各元素扩散分布，对高温抗氧化涂层的形成机制和氧化机理有一定的揭示作用。图 4 为涂层至基体区域 SEM 的 EDS 元素线扫描。图 4a、4b 中，Ti、Al 元素发生了相互扩散，形成了

Ti-Al 扩散层，且厚度为 10~15 μm。由此可见，以上 2 种不同热处理条件对涂层厚度的影响不大。值得注意的是，图 4b 中 Al 元素和 Ti 元素的扩散更为剧烈，形成的界面更为复杂。根据 Ti-Al 平衡相图，882 °C 时 Ti 基体将由 α 态转化为 β 态，更容易与 Al 发生互扩散。

由图 4c 可见，1050 °C 恒温 16 h 条件下铝基高温抗氧化涂层的防护效果逐渐变差，局部区域的涂层与基体发生了明显的剥离。这是因为在该热处理条件下，涂层-基体界面的结合变得不连续，空气中的氧通过剥离面向钛中发生溶解和扩散。另外，涂层-基体界面结合良好区域的线扫描结果表明，该区域 Ti、Al 元素之间同样发生了相互扩散，扩散层的厚度超过了 100 μm。与相同温度较短保温时间下形成的 Ti-Al 扩散层厚度（不超过 15 μm）相比，Ti、Al 元素扩散更充分，形成的扩散层越厚。

2.4 中间层相结构组成

不同热处理工艺，中间层相结构 XRD 图谱如图 5 所示（测量前先采用剥离法进行预处理）。因 850 °C 保温 8 h、1050 °C 保温 8 h 扩散分布基本一致，故选择具有代表性的 1050 °C 保温 8 h 条件(图 5a)和 1050 °C 保温 16 h 条件(图 5b)进行对比分析。图 5a 中，中间层的主要结构为 TiAl, TiAl₃ 相，并夹杂有 Al₂O₃ 相，

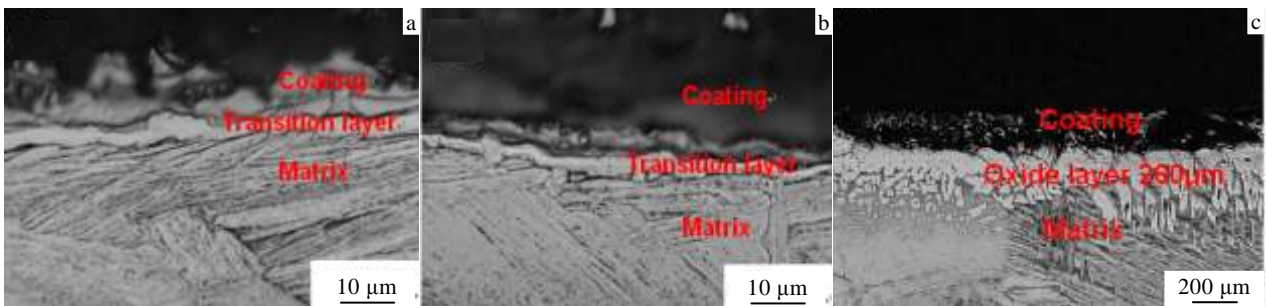


图 3 不同热处理工艺下铝基高温抗氧化涂层形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of Al-based coating with different heat treatments: (a) 850 °C/8 h, (b) 1050 °C/8 h, and (c) 1050 °C/16 h

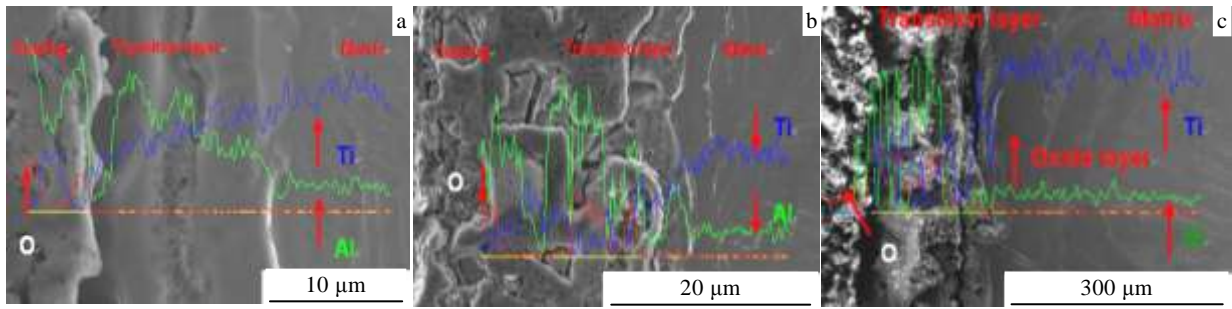


图 4 涂层至基体区域 SEM 的 EDS 元素线扫描

Fig.4 EDS element line scanning of the coating to the substrate region: (a) 850 °C/8 h, (b) 1050 °C/8 h, and (c) 1050 °C/16 h

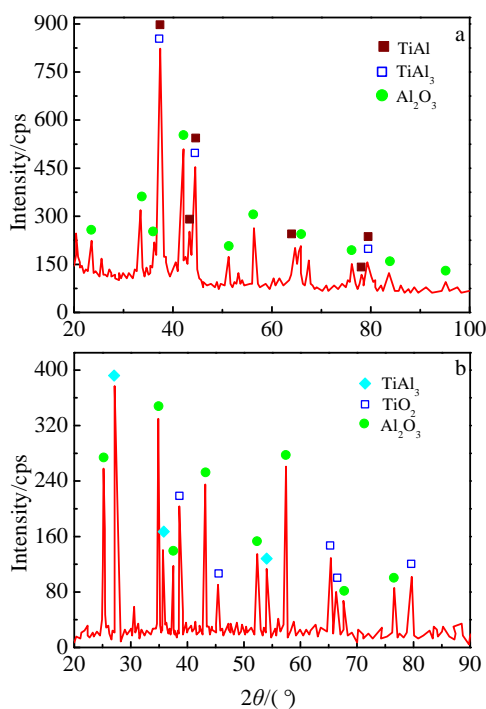


图 5 不同热处理条件的涂层 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of coating with different heat treatments: (a) 1050 °C/8 h and (b) 1050 °C/16 h

未见纯 Ti、Al 相的特征峰。这说明热处理过程中，Al 和 Ti 基体通过扩散形成了 Ti-Al 金属间化合物，尤其是具有自修复特性的 TiAl₃ 相。

当涂层表面遇到氧原子时，占原子百分数 75% Al 原子率先形成致密的 Al₂O₃ 保护层；氧化到一定程度后，Al₂O₃ 薄膜脱落，内部 Al 原子由于扩散速率较快，继续形成新的保护层。相比之下，图 5b 出现了 TiO₂ 的特征峰，结合图 3 和图 4 可以推断保温时间增加到 16 h 时，氧原子与 Ti-Al 金属间化合物中 Ti 原子缓慢反应，形成疏松多孔状的氧化层，并通过多孔通道向内部发展。

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，制备的防高温氧化涂层分布均匀、致密性良好，原料中的分散剂、粘结剂效果明显，且制备工艺简单、具有很好的涂覆性。

2) 涂层在 1050 °C，8 h 以下防护效果优异，厚度为 10~15 μm，且在 1050 °C 恒温 16 h 条件下仍具有一定保护效果，但效果明显变差。

3) 涂层表面遇到氧原子时，占原子百分数 75% Al 原子率先形成致密的 Al₂O₃ 保护层；氧化到一定程度后，Al₂O₃ 薄膜脱落，内部 Al 原子由于扩散速率较快，继续形成新的保护层；如保温时间增加，则氧原子与 Ti 原子缓慢反应，形成疏松多孔状的氧化层，并通过多孔通道向内部发展。

参考文献 Reference

[1] Kong L Y, Shen L, Lu B *et al.* *J Therm Spray Techn*[J], 2010, 19(6): 1206
 [2] Smialek J L, Humphrey D L. *Scripta Mater*[J], 1992, 26(11): 1763
 [3] Pflumm R, Friedle S, Schütze M. *Intermetallics*[J], 2015, 56: 1
 [4] Yankov R A, Kolitsch A, von Borany J *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2012, 206(17): 3595
 [5] Shen M, Zhao P, Gu Y *et al.* *Corros Sci*[J], 2015, 94: 294
 [6] Wang Lianjun(王连军), Meng 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
 [7] Moskalewicz T, Smeacetto F, Cempura G *et al.* *Surf Coat Tech* [J], 2010, 204(21): 3509
 [8] Moskalewicz T, Smeacetto F, Czyska-Filemonowicz A. *Surf Coat Tech*[J], 2009, 203(16): 2249
 [9] Yu X H, Zhan Z L. *Nanoscale Res Lett*[J], 2014(9): 516

- [10] 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
- [11] Wu Jie(吴杰), Yang Jing(杨静), Shen Li(沈莉) *et al. Thermal Spraying Technology*(热喷涂技术)[J], 2013, 5(2): 31
- [12] Peng Chaoqun(彭超群), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(2): 93
- [13] Kim Y W. *JOM*[J], 1989, 41(7): 24
- [14] Clemens H, Kestler H. *Adv Eng Mater*[J], 2000, 2(9): 551
- [15] Kong L, Lu B, Cui X *et al. J Therm Spray Techn*[J], 2010, 19(3): 650
- [16] Dettenwanger F, Schumann E, Rühle M *et al. Scripta Metallurgica Et Materialia*[J], 1994, 364(6): 997
- [17] Rakowski J M, Pettit F S, Meier G H *et al. Scripta Mater*[J], 1995, 33(6): 997
- [18] Yang Jing(杨婧), Kong Lingyan(孔令艳), Cui Xinyu(崔新宇) *et al. Material Protection*(材料保护)[J], 2012, 45(4): 9
- [19] Chu M S, Wu S K. *Oxid Met*[J], 2005, 63(1-2): 1
- [20] Wu Xiangqing(吴向清), Xie Faqin(谢发勤), Hu Zongchun(胡宗纯) *et al. Journal of Materials Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2010(5): 113
- [21] Yu X H, Zhan Z L, Rong J *et al. Chem Phys Lett*[J], 2014, 600: 43
- [22] Yu X H, Rong J, Zhan Z L *et al. Mater Design*[J], 2015, 83: 159
- [16] Dettenwanger F, Schumann E, Rühle M *et al. Scripta*

Preparation of Al-based Coatings of Titanium Ingot and Its High Temperature Oxidation Resistance

Xu Zhefeng¹, Rong Ju^{2,3}, Yu Xiaohua², Song Yumin², Zhan Zhaolin², Liu Jianxiong², Meng Kun²

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pan Gang Group Research Institute Co., Ltd, Panzhihua 617000, China)

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

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

Abstract: High temperature oxidation resistant coatings were prepared by mixing Al powder, Sn powder, SiO₂ powder, styrene acrylic emulsion, polyvinyl alcohol and sodium carboxymethyl cellulose according to the determined ratio. The effects of heat treatment temperature and holding time on anti-oxidation properties were discussed. The microstructure of the coated surface and uncoated surface, elements diffusion and interface phase structure were analyzed by light microscope, field emission scanning electron microscopy, energy spectrum analysis instrument and X-ray diffraction instrument. The results show that the aluminum based high temperature oxidation coating effectively prevents surface oxidation scale forming on the surface of titanium ingot during thermal processing. Al₂O₃-TiAl and TiAl₃-Ti phase with good protective properties are formed in the transition layer, and it is worthy to note that good oxidation resistant effect is achieved when heat treatment temperature is 1050 ° and holding time is 8 h.

Key words: aluminum-based coatings; titanium ingots; anti-oxidation properties; thermal processing

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, E-mail: xiaohua_y@163.com