

工业纯钛热浸镀铝及其抗高温氧化性能的研究

王院生, 熊计, 王均

(四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065)

[摘要] 通过 XRD, SEM, EDS 和高温循环氧化实验, 研究了工业纯钛 TA2 在 750 °C 热浸镀铝并扩散退火(950 °C × 6 h)后, 所得热浸镀铝层在高温氧化前后的微观组织结构, 分析了试样的抗高温氧化性能, 并探讨了抗高温氧化性能得到提高的原因。结果表明: 热浸镀铝层分为中间层与外层, 中间层主要相是 Ti_3Al , 外层又分为内扩散层和外扩散层, 内扩散层形成了一层 Al_2O_3 氧化膜层, 外扩散层主要相是 $TiAl_3$ 和 Al_2O_3 ; TA2 经热浸镀铝后, 其高温抗氧化性能明显得到提高, 主要原因是在热浸镀铝表层和内扩散层都形成了致密的 Al_2O_3 氧化膜。

[关键词] 热浸镀铝; 工业纯钛 TA2; 循环氧化; 抗高温氧化性能

[中图分类号] TG174.443

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)06-0004-04

Commercial-purity Titanium Hot-dip Aluminium and Its High Temperature Oxidation Resistance

WANG Yuan-sheng, XIONG Ji, WANG Jun

(School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

[Abstract] The microstructure and oxidation resistance at high temperature of commercial-purity titanium TA2 were analyzed by means of EDS, SEM, XRD and the cyclic oxidation test, TA2 was hot-dip aluminizing at 750 °C and then annealing at 950 °C for 6 h. The reason of TA2 hot dip aluminum has good oxidation resistance at high temperature was also discussed. The results show that TA2 hot dip aluminum layer divides into two layers, the intermediate layer and the outer layer, the intermediate layer major phase is Ti_3Al , the outer layer can be further divided into inner diffusion layer and outer diffusion layer, the inner diffusion layer main is a compact Al_2O_3 oxide film, and the outer diffusion layer is $TiAl_3$ and Al_2O_3 . Moreover, after hot dipping aluminum, the oxidation resistance at high temperature of TA2 was improved clearly. The real reason why TA2 has pretty good oxidation resistance at high temperature is the formed Al_2O_3 oxide film at surface layer and inner diffusion layer.

[Key words] hot-dip aluminum; commercial-purity titanium TA2; cyclic oxidation; oxidation resistance at high temperature

钛及钛合金由于具有高的比强度和良好的高、低温性能, 密度低, 质量轻, 有良好的生物相容性, 在海水及氧化介质中具有极高的耐腐蚀性能等, 广泛应用于船舶、医疗、体育器械、建筑等领域, 尤其是航空领域^[1]。尽管如此, 但其仍然存在诸多不足, 如耐磨性差, 硬度低, 工业纯钛的硬度约为 150~200HV, 通常不超过 350HV^[2], 而最突出的缺点是在高于 700 °C 的环境下使用时, 其抗高温氧化性能严重不足^[2], 这在很大程度上限制了它的使用。

为了提高钛合金的抗高温氧化性能, 很多研究者

采用喷涂镀层、渗硅、渗铝^[3]等方法, 而渗铝技术用得相对比较多, 它又可分为粉末包装法渗铝^[4]、双层辉光离子渗铝^[1]、机械能助渗铝^[5]、气相渗铝^[6]、热浸镀铝^[7]等, 由于热浸镀铝设备简单, 投入相对较少, 条件要求不高, 便于工业化生产, 而且产生的废弃物比其他方法少^[8], 因此广泛应用于碳钢和不锈钢的表面渗铝^[9-11], 而用于工业纯钛的研究则相对较少。文中在工业纯钛 TA2 上进行热浸镀铝, 并研究了热浸镀铝层的显微组织及其抗高温氧化性能。

[收稿日期] 2010-08-15; **[修回日期]** 2010-08-24

[基金项目] 四川省 2009 年第三批支撑计划项目(2009GZ0101); 博士点新教师基金(200806101051)

[作者简介] 王院生(1989-), 男, 江西乐安人, 硕士生, 主攻热浸镀铝。

1 试验

1.1 试样制备

实验用材料为工业纯钛 TA2, 试样尺寸为 30 mm × 15 mm × 3 mm, 为方便浸镀, 在试样末端钻 $\phi 4$ mm 的孔。

热浸镀铝试样的制备工艺流程为: 打磨 → 碱洗 → 酸洗 → 助镀处理 → 热浸镀铝 → 扩散退火。热浸镀铝在箱式电阻炉中进行, 所用热浸镀铝液是纯度为 99.5% 的工业纯铝, 为防止铝液氧化严重, 影响镀件质量, 当纯铝完全溶化成铝液后, 在其表面加入一层覆盖剂。热浸镀温度为 750 °C, 热浸镀时间分别为 2 min 和 10 min。热浸镀铝的钛合金在高温下使用时需对其进行扩散退火处理, 试验选用的扩散工艺为 950 °C × 6 h。

1.2 检测方法

循环氧化试验在箱式电阻炉中进行, 氧化温度分别为 900 °C 和 1 000 °C, 氧化时间为 51 h。用增重法评定试样的抗高温氧化性能。采用感量为 0.1 mg 的德国 sartorius 电子分析天平 (型号 BAS124S) 测定试样的质量, 并计算出单位面积上的氧化增重率 (mg/cm²)。称量时, 试样连同坩埚一起在空气中冷却。开始的 5 h, 每 1 h 称量 1 次, 之后的 6 h, 每 2 h 称量 1 次, 然后每 5 h 称量 1 次, 直至试验结束。

用 Kroll 试剂对热浸镀铝试样的截面进行侵蚀, 观察其组织形貌。用 X'Pert Software 型 X 射线衍射仪分析镀铝层及其表面氧化层的相结构, 用 JSE-5900LV 型扫描电子显微镜观察表面氧化层的形貌, 用 S-3400N 型扫描电镜附带的能谱仪进行成分分析。

2 试验结果及讨论

2.1 热浸镀铝层的结构分析

图 1 为热浸镀铝试样的截面线扫描分析结果。从图 1 可以看出, TA2 经热浸镀铝后, 镀层有 2 层: 靠近基体的中间层 (图 1 中的 1 区域) 和外层。中间层厚度

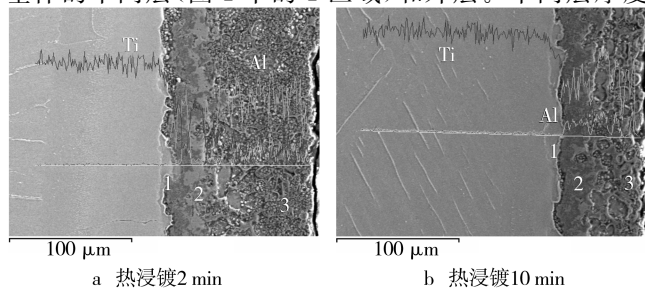


图 1 TA2 热浸镀铝层的截面线扫描图
Fig. 1 Line distribution curves of cross section of the hot dipped aluminum coating on TA2

分布不均匀, 零星地依附于基体, 最厚处约为 10 μ m。外层又可细分为 2 层: 比较致密的内扩散层 (图 1 中的 2 区域) 和分布着柱状颗粒的外扩散层 (图 1 中的 3 区域)。热浸镀铝 2 min 和 10 min 的样品, 其内扩散层的厚度差别不大, 约为 30 μ m, 但其外扩散层差别较大, 后者的外扩散层约厚 100 μ m, 明显厚于前者的 40 μ m。

2.2 热浸镀铝层物相分析

图 2 为热浸镀铝试样的表面 XRD 图谱, 结合图 1 中的线扫描分析可知, TA2 表面合金镀层的主要相是由含铝多的金属间化合物 TiAl_3 和铝的氧化物 Al_2O_3 组成, 外扩散层中的柱状颗粒就是 TiAl_3 。在镀层表面生成含铝量高的 TiAl_3 , 而没有生成其他的 Ti-Al 金属间化合物, 除了表面含铝量高外, 还由于 TiAl 生成热比 TiAl_3 高, 而 TiAl_2 的生成热虽比 TiAl_3 低, 但由于没有足够的驱动力去克服其界面能^[7], 因而也没有生成 TiAl_2 。

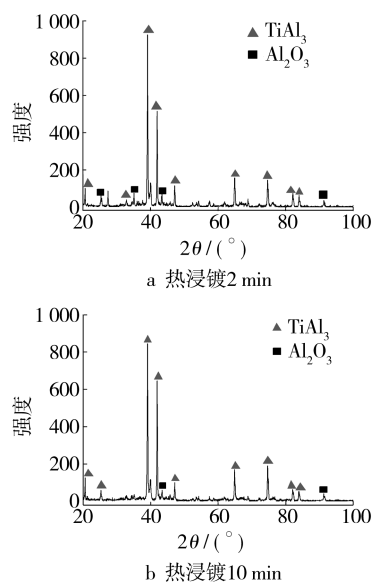


图 2 TA2 热浸镀铝表面合金层的 XRD 分析
Fig. 2. The alloy layer XRD analysis of TA2 hot dip aluminum

由图 1 的截面线扫描能谱可知, 钛基体中的铝含量几乎为零, 而在钛基体与中间层的交界面, 铝含量急剧增加, 并且在整个中间层, 铝含量沿镀层表面方向递增。在外层, 其成分出现较大幅度的波动, 表面的铝含量有所降低, 这可能是因为热浸镀铝形成的镀铝层经扩散退火处理后, 表面富余的铝逐渐向基体方向扩散, 而表面消耗的铝没有得到补充, 使得表面的铝含量较里层低。

钛含量从钛基体到表面内扩散层与外扩散层交界面逐渐降低, 特别是在中间层与内扩散层的交界面处, 钛含量急剧下降, 而在外扩散层, 钛含量在一定的范围内波动。这说明在热浸镀铝过程中, 钛热浸镀铝合金

层的形成与不锈钢一样,都是基体原子和铝原子相互扩散的过程^[12]。

表 1 是对图 1 中的中间层(1 区域)和内扩散层(2 区域)进行能谱分析的结果。内扩散层氧的原子数分数约为 69%,铝的原子数分数约为 22%,说明在内扩

散层已有 Al₂O₃ 的形成。中间层没有氧的存在,即氧没有扩散到中间层,表明内扩散层所形成的 Al₂O₃ 有效地阻止了氧向中间层扩散。中间层铝的质量分数约是外扩散层的一半,其钛、铝原子的数量比约为 3:1,说明中间层主要相是含铝少的金属间化合物 Ti₃Al。

表 1 图 1 中标记区域的 EDS 分析结果

Tab.1 The results of EDS analysis from the areas marked in Fig.1

标记区域	热浸镀时间 /min	Ti		Al		O	
		质量分数/%	原子数分数/%	质量分数/%	原子数分数/%	质量分数/%	原子数分数/%
2	2	22.14	9.98	27.09	21.67	50.61	68.28
	10	19.75	8.78	28.21	22.19	52.04	69.05
1	2	85.74	77.20	14.26	22.80		
	10	85.43	76.76	14.57	23.24		

2.3 高温氧化性能分析

2.3.1 循环氧化动力学

图 3 为热浸镀铝 10 min 和未热浸镀铝的试样在 900 ℃和 1 000 ℃氧化温度下的循环氧化动力学曲线。从图 3 可以看出,TA2 热浸镀铝后,其高温抗氧化性能明显高于热浸镀铝前。未热浸镀铝试样无论是在 900 ℃还是在 1 000 ℃,都没有形成具有保护性的氧化膜,这也说明 TA2 在 900 ℃以上不耐高温腐蚀。

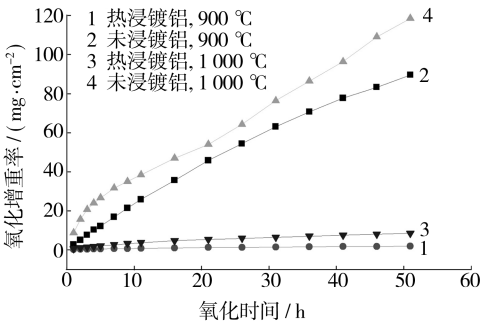


图 3 试样在高温下的循环氧化动力学曲线

Fig.3 The kinetics curves of cyclic oxidation of the hot dip aluminum samples at high temperature

表 2 是热浸镀铝 10 min 和未热浸镀铝的试样在 900 ℃和 1 000 ℃循环氧化 51 h 后,氧化增重与平均氧化增重速率的对比。由表 2 可知,在 900 ℃和 1 000 ℃进行循环氧化,未浸镀试样的平均氧化增重速率分别约是浸镀试样的 50 倍和 14 倍,也就是说,热浸镀铝试样的抗高温氧化性能分别是未热浸镀铝试样的 50 倍和 14 倍。显然,TA2 经热浸镀铝后,其高温抗氧化性能得到明显提高。此外,当氧化温度提高至 1 000 ℃时,浸镀件的氧化增重迅速增加,约为其在 900 ℃的 5 倍,说明当使用温度由 900 ℃提高到 1 000 ℃,其抗高温氧化性能迅速降低,因此在选用材料的同时也应考虑其使用温度。

表 2 TA2 热浸镀铝与未热浸镀铝高温抗氧化性能比较

Tab.2 Comparison of oxidation resistance of TA2 in different condition

试样	氧化温度 /℃	氧化增重率 /(mg·cm ⁻²)	平均氧化增重速率 /(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)
未浸镀	900	89.6	1.76×10 ⁻²
浸镀	900	1.9	3.37×10 ⁻⁴
未浸镀	1 000	118.5	2.32×10 ⁻²
浸镀	1 000	8.5	1.67×10 ⁻³

2.3.2 表面氧化层的物相分析

图 4 为热浸镀铝 10 min 和未热浸镀铝的试样在 1 000 ℃循环氧化 51 h 后的表面 XRD 分析图,可见未浸镀铝试样表面氧化层的相主要是 TiO₂,而热浸镀铝试样表面氧化层的主要相成分为 TiAl₃ 和 Al₂O₃。

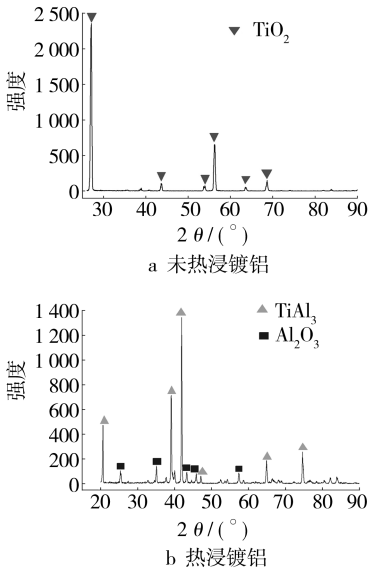


图 4 试样经循环氧化后的表面 XRD 分析

Fig.4 The surface XRD analysis of the hot dip aluminum samples after cyclic oxidation

图 5 为热浸镀铝 10 min 的试样在 1 000 ℃氧化 51 h 后表面氧化层的形貌。由图 5 可见,试样表面均

匀分布着 2 种不同形貌的结构:柱体颗粒状结构(“1”处)和针叶状结构(“2”处)。表 3 是这 2 个区域的 EDS 分析数据,区域 1 的氧、铝、钛原子数量比约为 54:43:3,结合 XRD 的分析结果,其可能是由 TiAl_3 和 Al_2O_3 组成的复合氧化物 $\text{Al}_{43}\text{O}_{54}\text{Ti}_3$ 。 $\text{Al}_{43}\text{O}_{54}\text{Ti}_3$ 可以表示成 $17\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiAl}_3$, TiAl_3 晶体本身是 DO_{22} 型结构,其结构不对称,在高温下有严重的脆性^[4],不能提高 TA2 的抗高温氧化性能,但当氧化温度高于 800 ℃ 时, TiAl_3 能够促进 Al_2O_3 的形成。从文献[13]得知, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为柱体状形貌结构,依此认为区域 1 的这种柱体颗粒状形貌主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是具有刚玉结构的晶体,化学性质稳定,致密性好,能够降低基体氧化扩散速率,具有良好的抗氧化性和抗热腐蚀性。由于基体表面形成了一层致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜,因此大大提高了其抗高温氧化性能。

区域 2 的氧、铝原子数量比约为 3:2,结合 XRD 分析结果,确定此为 Al_2O_3 相,它是针状结构的亚稳态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在面缺陷,能够为 Al^{3+} 快速扩散提供通道,进一步形成更加致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜。但实验中的氧化时间很短,还处于暂态氧化阶段, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 没有形成致密、等轴的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。不过,亚稳态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的抗氧化性能不能忽视,仍具有比较好的抗高温氧化性能。

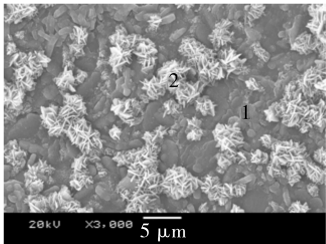


图 5 热浸镀铝试样的表面氧化层形貌
Fig. 5 Surface morphologies of the hot dip aluminum samples

表 3 图 5 中标记区域的 EDS 分析结果
Tab.3 The results of EDS analysis from the areas marked in Fig.5

标记区域	Al		O		Ti		物相
	质量分数/%	原子数分数/%	质量分数/%	原子数分数/%	质量分数/%	原子数分数/%	
1	54.22	43.44	39.90	53.91	5.89	2.66	$\text{TiAl}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$
2	54.58	41.81	44.84	57.94	0.58	0.25	Al_2O_3

综上分析可知,通过对 TA2 进行热浸镀铝,在其表面可以形成一层以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混生的致密氧化膜作为阻止氧扩散的第一屏障,当氧进一步扩散到内扩散层后,内扩散层所形成的 Al_2O_3 是阻止氧向基体方向扩散的第二屏障,由于两重屏障的形成,使工业纯钛 TA2 经热浸镀铝后具有良好的抗高温氧化性能。

3 结论

1) 工业纯钛 TA2 热浸镀铝并扩散退火后的合金镀层主要有 2 层:(1)中间层,其主要相是 Ti_3Al ;(2)外层,可以细分为内扩散层和外扩散层,内扩散层主要形成了一层致密的 Al_2O_3 氧化膜层,外扩散层主要相是 TiAl_3 和 Al_2O_3 。

2) 热浸镀铝试样氧化后,表面氧化层均匀分布着 2 种不同形貌的结构:针叶状的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和柱体颗粒状结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

3) TA2 经过热浸镀铝后,其抗高温氧化性能明显提高,在 900 ℃ 的抗氧化性能高于在 1 000 ℃ 的抗氧化性能。TA2 热浸镀铝后具有良好的高温抗氧化性能,一是因为在试样表面形成一层致密的 Al_2O_3 氧化膜,二是因为在内扩散层形成的 Al_2O_3 氧化膜层。

[参 考 文 献]

[1] 段良辉,刘亚萍,潘俊德,等. 钛合金表面双层辉光离子渗铝的研究[J]. 热加工工艺,2005(6):40—41.
[2] 何利舰,张小农. 钛及钛合金的表面处理技术新进展[J]. 上海金属,2005,27(3):39—45.
[3] Das D K, Alam Z. Cyclic Oxidation Behaviour of Aluminide Coatings on Ti-base Alloy IMI-834 at 750 ℃ [J]. Surface & Coatings Technology,2006,201:3406—3414.
[4] Mabuchi H, Tsuda H, Kawakami T, et al. Oxidation-resistant Coating for Gamma Titanium Aluminides by Pack Cementation[J]. Scripta Materialia,1999,41(5):511—516.
[5] 孙希泰,付建设,徐英,等. 机械能助渗铝的研究[J]. 金属热处理,2007(7):21—23.
[6] Goral M, Moskal G, Swadzba L. Gas Phase Aluminizing of TiAl Intermetallics[J]. Intermetallics,2009,17:669—671.
[7] Wang De-qing, Shi Zi-yuan,Teng Ying-li. Microstructure and Oxidation of Hop-dip Aluminized Titanium at High Temperature[J]. Applied Surface Science, 2005,250:238—246.

稳定(见图 3a)。在浸泡腐蚀后期, Cr^{6+} 含量减少, 钝化膜厚度逐渐变薄, 金属粉溶出与腐蚀产物扩散作用超过了涂层的屏蔽作用, 涂层发生点蚀或局部腐蚀而产生微裂纹, 甚至发生阳极溶解反应。随后, 腐蚀介质不断渗入, 大量点蚀连成片, 在内应力的作用下, 致密的涂层产生裂纹, 最终会出现红锈。

3 结论

1) 聚乙二醇分散的锌铝铬涂层在腐蚀初始阶段存在强烈的阳极钝化现象, 在强极化曲线图上表现为阳极钝化平台, 并且随着腐蚀时间的延长, 阳极钝化逐渐减弱。涂层在 3.5%NaCl 介质中的稳定腐蚀电流密度为 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右, 远低于 Q235 钢的 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 对钢基体的保护效果明显。

2) 聚乙二醇分散的锌铝铬涂层在 3.5%NaCl 介质中的防腐蚀机理如下: 腐蚀前期为涂层中的锌、铝粉活性溶解产生钝化, 腐蚀中期为钝化膜溶解与 Cr^{6+} 的再钝化、锌铝粉提供电化学保护, 腐蚀后期主要是涂层的屏蔽作用。其中, 涂层腐蚀后期的持续时间较长, 说明封闭阻挡作用为涂层的主要保护作用。

[参 考 文 献]

- [1] 张俊敏, 李瑛培. 达克罗技术及发展前景[J]. 表面技术, 2000, 29(3): 20—22.
- [2] Fourez M, Gheno F, White P E. Application of Zinc-aluminum Flake Non-electrolytic Surface Coatings [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 71(1): 21—25.
- [3] Lonca M. Dacrotizing——an Effecton Protecting Against Corrosion[J]. Finish, 1990, 14(9): 35—38.
- [4] 韩树民, 郑汤曾, 于升学, 等. 锌铝铬转化膜微观结构与成膜机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5): 269—272.
- [5] 韩树民, 郑汤曾, 于升学, 等. 锌铝铬膜的防腐性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 619—622.
- [6] 陈玲, 李宁, 周德瑞. 烧结式富锌涂层制备工艺[J]. 电镀与环保, 2000, 20(6): 18—21.
- [7] Marchebois H, Sacall C, Bernard J, et al. Electrochemical Behavior of Znic-rich Powder Coatings in Artificial Seawater [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2945—2954.
- [8] 谢德明, 童少平, 冯海. 锌粒形态对富 Zn 涂层在 3.5%NaCl 溶液中电化学反应的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(7): 769—774.
- [9] Ross T K, Wol Stenholme J. Anti-corrosion Properties of Zinc Dust Paints[J]. Corrosion Science, 1977, 17: 341—351.
- [10] Liu Jian-guo, Gong Gao-ping, Yan Chuan-wei. EIS Study of Corrosion Behaviour of Organic Coating/Dacromet Composite Systems [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(16/17): 3320—3332.
- [11] Denise S Azambuja, Emilse M A Martini, Iduvirges L Müller. Corrosion Behaviour of Iron and AISI 304 Stainless Steel in Tungstate Aqueous Solutions Containing Chloride[J]. Journal of Brazilian Chemical Society, 2003, 14(4): 570—576.
- [12] Magalhães A A O, Margarit I C P, Mattos O R. Electrochemical Characterization of Chromate Coatings on Galvanized Steel [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(24): 4281—4287.
- [8] Cammarota G P, Casagrande A, Sambogna G. Effect of Ni, Si and Cr in the Structural Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Commercial-purity Titanium[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 230—242.
- [9] Shigeaki Kobayashi, Takao Yakou. Control of Intermetallic Compound Layers at Interface between Steel and Aluminum by Diffusion-treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 338: 44—53.
- [10] Gul Hameed Awan, Faizul Hasan. The Morphology of Coating/Substrate Interface in Hot-dip-aluminized Steels [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 472: 157—165.
- [11] Frutos E, González-Carrasco J L, Capdevila C, et al. Development of Hard Intermetallic Coatings on Austenitic Stainless Steel by Hot Dipping in an Al-Si Alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 2916—2920.
- [12] 赵霞, 党振乾, 程玲. 奥氏体不锈钢热浸镀铝层的抗氧化特性[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 10—11.
- [13] 任正义, 李翀, 佟永祥, 等. 高温氧化腐蚀对热浸镀 Al-Si-RE 涂层表面形貌的影响[J]. 材料工程, 2006(增刊): 1—7. (余不详)

(上接第 7 页)