

TC4 钛合金微弧氧化-溶胶凝胶复合涂层的制备 及其抗高温氧化性能*

毛 政, 李 洪, 张 津, 何业东

(北京科技大学 a. 新材料技术研究院, b. 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 为了提高钛合金的使用温度, 设计并制备了一种微弧氧化(MAO)-氧化钇稳定氧化锆(YSZ)的陶瓷复合涂层。采用微弧氧化(MAO)技术在 TC4 钛合金基体表面原位生长出一层氧化铝陶瓷层(TM 涂层), 然后采用溶胶-凝胶法(Sol-gel)在 MAO 层的基础上制备低导热系数的钇稳定氧化锆(YSZ)涂层, 最终制备出 MAO-YSZ 复合涂层(TMY 复合涂层)。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析涂层的相结构、组织形貌和成分, 并测定了 TC4、TM 涂层以及 TMY 复合涂层在 700 °C 下的氧化动力学曲线。结果表明: TMY 复合涂层外层以 ZrO₂ 为主, 内层主要为 Al₂O₃。具有 TMY 复合涂层的钛合金在 700 °C 下氧化 100 h 后其氧化增重仅为无涂层钛合金的 14%, 说明 TMY 复合涂层可以显著提高钛合金的抗高温氧化性能与使用温度。

关键词: TC4 钛合金; 微弧氧化; 溶胶-凝胶; 钇稳定氧化锆; 抗氧化

中图分类号: TG174.45 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)03-0076-06

High Temperature Oxidation Resistance Properties of Composite Coatings on TC4 Titanium Alloy Prepared by Micro-arc Oxidation and Sol-gel

MAO Zheng, LI Hong, ZHANG Jin, HE Ye-dong

(a. Institute for Advanced Materials and Technology, b. Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: In order to improve the service temperature of the titanium alloy, a micro-arc oxidation (MAO) - yttria-stabilized zirconia (YSZ) composite ceramic coatings was prepared on the TC4 titanium alloy substrate. An oxide ceramic layer(TM coating) was prepared on TC4 titanium alloy by micro arc oxidation (MAO) method. Then, a YSZ coating (TMY coating) with low thermal conductivity was prepared by sol-gel method. The phase composition, morphologies and element contents of the coatings were investigated by XRD, SEM and EDS. The oxidation kinetics characteristic of the uncoated TC4, TM coating and TMY composite coating were examined at 700 °C. The results show that the outer layer of the TMY coating is mainly composed of ZrO₂, and the inner layer is Al₂O₃. At 700 °C after 100 h treatment, the weight gain of the TMY composite coating is only 14% of that the uncoated TC4, indicating that the composite coatings can improve the high temperature resistance property of Ti alloy.

Keywords: TC4 titanium alloy; micro-arc oxidation(MAO); sol-gel; yttria-stabilized zirconia(YSZ); high temperature oxidation resistance

收稿日期: 2014-09-22; 修回日期: 2015-03-08; 基金项目: * 国家自然科学基金(51271030)

通讯作者: 张津(1963-), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 腐蚀与防护; Tel: (010) 8237 7393; E-mail: zhangjin@ustb.edu.cn

网络出版日期: 2015-04-21 09:45; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150421.0945.001.html>

引文格式: 毛政, 李洪, 张津, 等. TC4 钛合金微弧氧化-溶胶凝胶复合涂层的制备及其抗高温氧化性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 76-81. Mao Z, Li H, Zhang J, et al. High temperature oxidation resistance properties of composite coatings on TC4 titanium alloy prepared by micro-arc oxidation and sol-gel [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 76-81.

0 引言

钛合金由于其密度小,比强度高,又有十分优异的耐腐蚀性,目前已经广泛应用于航空航天、汽车船舶、医用材料以及日常生活等诸多领域^[1]。但其在高温环境下容易氧化,在 500 ℃ 以上的应用受到一定的限制。为了提高钛合金的使用温度,使其可以在 700 ℃ 稳定使用,一般采用在钛合金表面制备防护涂层的方法。

在钛合金表面制备氧传递系数较小的 Al_2O_3 以及导热系数较低的钇稳定氧化锆(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)层复合涂层可以有效地解决以上问题。其中, Al_2O_3 层作为涂层的抗氧化层, YSZ 层作为涂层的隔热层。如何使这两种氧化物有机地在钛合金表面紧密配合达到隔热抗氧化是一个技术难题。

目前钛合金的高温氧化防护主要采用涂层技术,主要涂层有渗 Al、MCrAlY、TiAl 等金属涂层,以及 Al_2O_3 等陶瓷涂层^[2-3],上述涂层都存在传统热障涂层的显著问题,即:由于涂层与金属基体的结合力不好^[4],且金属涂层在服役过程中容易产生热生长氧化物(Thermally grown oxide, TGO)从而导致涂层容易剥落,因此文中采用钛合金微弧氧化层与陶瓷涂层相结合的复合涂层。

钛合金微弧氧化技术是近几十年在阳极氧化的基础上新兴的电化学技术,通过电化学、热化学以及等离子体等的共同作用在基体表面原位生长出拥有良好的耐蚀性、耐磨性以及高温抗氧化性的陶瓷氧化膜层。采用 NaAlO_2 溶液作为微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)的电解液,可以在基体表面生成氧传递系数较小的 Al_2O_3 层^[5-6]。

溶胶-凝胶法^[7-9]被认为是制备各种材料最重要、最有前途的一种化学方法,随着溶液反应机理、凝胶结构等研究的不断深入,溶胶-凝胶工艺在材料制备的应用将更加广泛。然而,传统溶胶-凝胶法制备的陶瓷涂层单层厚度不超过 0.5 μm ,且涂层结合力差、容易开裂,其性能和服役寿命有待提高。

为此,文中利用微弧氧化在钛合金基体上原位生长一层多孔陶瓷层,然后再在其表面通过循环浸渍提拉烧结法制备溶胶-凝胶 MAO/YSZ 复合陶瓷涂层,并对该涂层的组织结构和抗氧化性

能进行了评价。

1 材料与方法

1.1 钛合金微弧氧化试样的制备

基体为 TC4 钛合金,尺寸为 10 mm×20 mm×2 mm。在制备微弧氧化层前试样依次经过线切割、粗磨、精磨加工,然后用乙醇超声清洗后待用。

微弧氧化电解液采用 0.1 mol/L 的 NaAlO_2 溶液,电源参数为:电压 450 V,占空比 30%,频率 2 000 Hz,反应 30 min。制备的微弧氧化涂层试样记为 TM(T 取钛合金 TC4 的第一个字母, M 取微弧氧化 Micro-oxidation 的第一个字母)。

1.2 溶胶-凝胶法制备 YSZ 涂层

溶胶的配制参考文献[6], $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 与 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 按照摩尔比 92:16 配制成混合溶液后,水浴加热至 80 ℃,滴加氨水至 pH 为 8~10 之间,配制成 0.5 mol/L 的溶胶。

为了提高涂层的结合力以及致密性,YSZ 涂层试样的制备采用循环浸渍提拉-烧结法:首先将制备了微弧氧化涂层的试样浸入溶胶中;再将试样以 3 cm/min 的速度提拉至 500 ℃ 的电阻炉中,在电炉中烘干烧结 2 min,接着循环上述过程约 100 次。最后将试样在 600 ℃ 的管式炉中烧结 5 h 后取出。制备的涂层试样记为 TMY,表示钛合金基体通过微弧氧化和溶胶-凝胶的复合方法制备了钇稳定氧化锆。

1.3 微观组织分析和性能测试

采用美国 FEI Quanta250 环境扫描电镜、日本理学 X-ray 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, Rigaku-D/man-RB)对 TM 涂层、TMY 复合涂层进行微观形貌观察、成分分析以及相结构分析。

为了考察制备的 TMY 复合涂层的抗高温氧化性能,将其放入热处理炉(天津中环电炉技术有限公司,SK2-6-18)中,700 ℃ 加热保温 10 h,然后空冷,30 min 后再重新放入 700 ℃ 的热处理炉中,如此循环氧化,累计保温时间 100 h。

2 分析与讨论

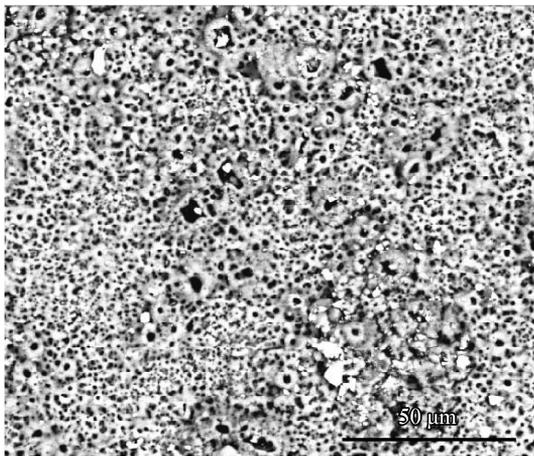
2.1 涂层形貌与成分分析

TM 涂层(微弧氧化涂层)、TMY 复合涂层

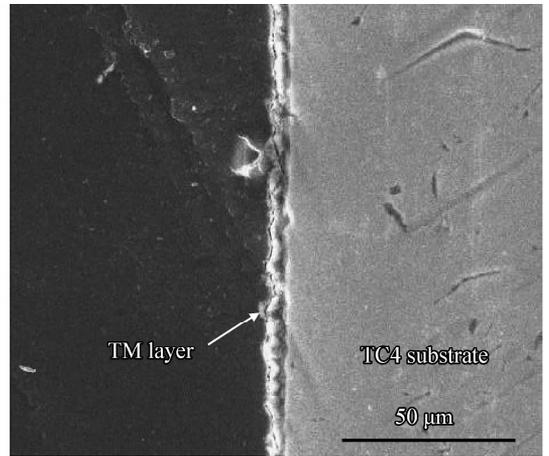
(微弧氧化和溶胶-凝胶复合涂层)的表面和截面形貌如图1所示。由图1(a)(b)可知:TM涂层表面疏松多孔,厚度约为 $10\ \mu\text{m}$;由图1(c)可知:TM复合涂层表面较均匀平整,但有很多裂纹,存在龟裂现象;观察该涂层的横截面(图1(d))可知:该复合涂层由致密的外层和黑白相嵌的内层组成,外层为溶胶-凝胶制备的涂层,厚度约为 $90\ \mu\text{m}$,内层为微弧氧化层与溶胶-凝胶层复合而得。

同时由图1(d)可知:溶胶-凝胶法制备的外层横截面非常致密,说明该方法制备的涂层仅仅

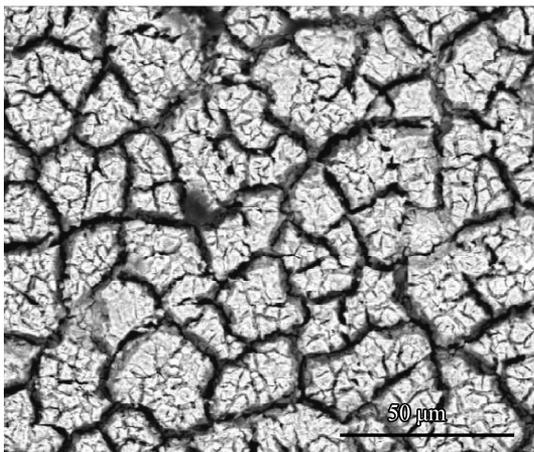
是表面有裂纹,这些裂纹为非贯穿性裂纹。这是由于涂层制备过程采用了循环浸渍提拉烧结法,使得后续浸渍涂覆的溶胶可以修复前一次循环制备涂层产生的裂纹,使涂层结合力更好,不容易开裂,使得溶胶-凝胶涂层更致密;同时由于微弧氧化层疏松多孔,溶胶-凝胶在微弧氧化的基础上进行,因此在制备过程中部分溶胶可以渗入到微弧氧化层的孔隙中,从而增强了溶胶凝胶层与微弧氧化层的结合力。此外,YSZ外层的制备又让涂层的隔热效果更好,因此可以提高涂层的抗高温氧化性能和服役寿命^[10-11]。



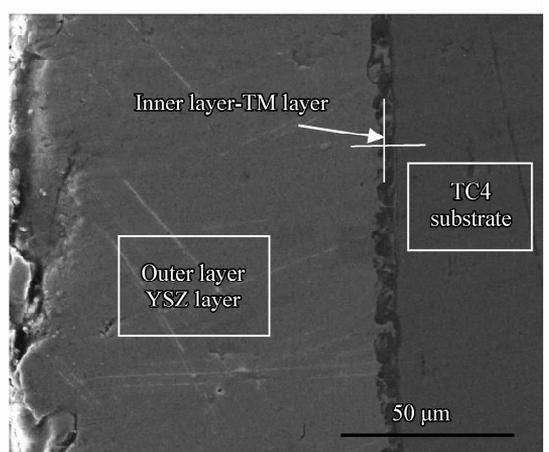
(a) TM coating, surface



(b) TM coating, cross section



(c) TMY coating, surface



(d) TMY coating, cross section

图1 TM涂层与TMY复合涂层的表面和截面形貌

Fig. 1 Surface and cross section morphologies of the TM and TMY composite coatings

TMY复合涂层的能谱结果见表1,其测试区域如图1(d)所示。由表1可知:涂层的外层由Zr元素和O元素组成,该层是通过溶胶-凝胶的方式获得的YSZ涂层,而Y元素很少,且其EDS峰与Zr十分接近,所以很难检测到。涂层的内层

也就是MAO层有O、Al、Ti和少量Zr元素,O、Al、Ti为MAO层制备的产物,而少量的Zr元素则为外层 ZrO_2 填充微弧氧化孔隙和在烧结过程中扩散而来,因为MAO层为多孔陶瓷层,所以在溶胶-凝胶法制备YSZ层过程中,YSZ溶胶会填

充到 MAO 层的多孔结构中,形成镶嵌的结构,提高了 YSZ 层与 MAO 层的结合。

表 1 TMY 复合涂层的 EDS 能谱

Table 1 EDS patterns of the TMY composite coatings (wt/%)

Zone	Element			
	O	Al	Ti	Zr
YSZ layer	17.05			82.95
TM layer	32.25	48.96	8.57	10.22
TC4 substrate	3.10	6.79	90.10	

2.2 涂层相结构

将 TC4 基体(TC4)、TM 涂层与 TMY 复合涂层循环氧化前后的 XRD 衍射图谱进行比较,如图 2 所示。TC4 钛合金为(α+β)钛合金,但试验用的钛合金的 XRD 检测结果主要为 α-Ti,这是因为在 TC4 钛合金中 α-Ti 占 95% 以上,且 β-Ti 的 XRD 衍射峰很容易偏移^[12],在 700 °C 下氧化 100 h 后,表面的 XRD 结果显示为 TiO₂ (金红石),说明钛合金 700 °C 下已经被氧化生成了 TiO₂。钛合金 MAO 处理后主要相结构为 Al₂TiO₅ 和

α-Al₂O₃,说明钛合金 MAO 处理后表面的涂层主要由 α-Al₂O₃ 和 Al₂TiO₅ 组成。

根据文献^[13-14],有以下反应:



其中,反应式(1)的反应热和生成自由焓为:

$$\Delta H^\theta = 17\,000 \text{ J/mol} \quad (2)$$

$$\Delta G^\theta = -10.95(T - 553) \text{ J/mol} \quad (3)$$

根据式(2)(3)可知:当微弧氧化产生高温时(T>1 553 K),ΔG^θ<0,反应能自发进行,并放出大量的热,所以在微弧氧化后,微弧氧化陶瓷层会生成 Al₂TiO₅。MAO 层在 700 °C 下氧化 100 h 后,其表面的 XRD 结果显示为两种相,一种为 TiO₂,另一种为 α-Al₂O₃。其中 Al₂O₃ 为 MAO 处理后得到的相,TiO₂ 为基体中的 Ti 氧化产生的氧化物,也存在部分 TiO₂ 是由 Al₂TiO₅ 分解产生。根据文献^[15]与上述热力学公式,Al₂TiO₅ 分解后产生 α-Al₂O₃ 与 TiO₂ (金红石),与测定结果一致。上述结果说明 MAO 层可以对基体产生一定的保护作用,但在服役过程中,涂层本身也逐渐被氧化,并且不能完全阻止基体被氧化。

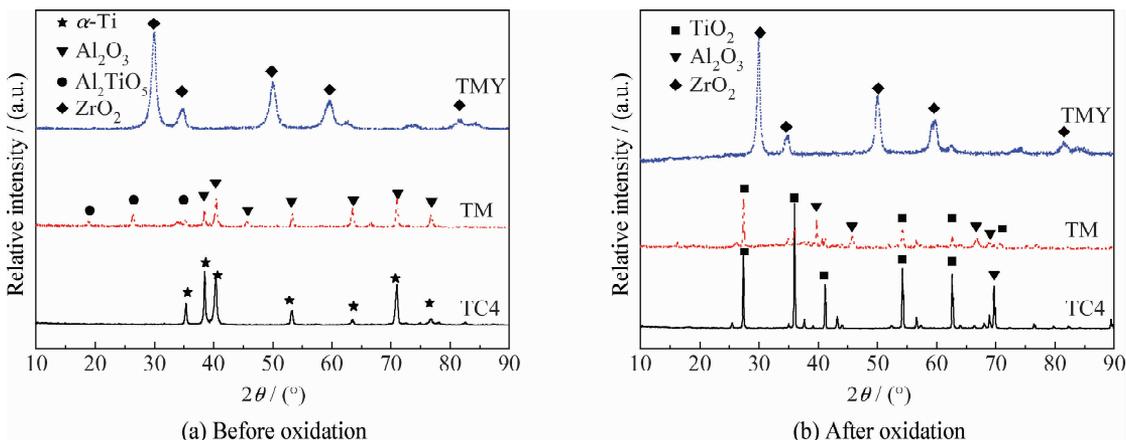


图 2 TC4 钛合金、TM 涂层与 TMY 复合涂层氧化前后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the TC4, TM and TMY composite coatings before and after oxidation

TMY 复合涂层主要相结构为 ZrO₂,这是由于 Y₂O₃ 含量很小,很难通过设备检测到。YSZ 复合涂层在 700 °C 下氧化 100 h 后,表面的 XRD 结果显示为 ZrO₂,没有发现 TiO₂ 和 α-Al₂O₃,说明 YSZ 涂层可以有效的防止基体钛合金被氧化。

同时,由图 2(b)还可以看出,钛合金 MAO 处理后循环氧化一定时间,其表面也有与裸 Ti 被氧

化后相同的峰,说明 MAO 处理并不能够完全的防止钛合金基体被氧化,而制备 YSZ 涂层后,再经过循环氧化,并未发现与 TiO₂ 重叠的峰,故而说明 YSZ 涂层可以有效的防止基体被氧化。

2.3 涂层的高温氧化动力学

图 3、4 分别为涂层的循环氧化动力学曲线

及氧化增重。由图3可知:钛合金在700℃循环热氧化后,其氧化增重量基本是一条直线,符合氧化直线规律,而微弧氧化和微弧氧化后溶胶-凝胶复合处理的试样,700℃氧化后氧化增重曲线斜率在前40h时基本重合,但其斜率远比钛合金低;40h后,具有TM涂层的钛合金试样的增重曲线斜率开始比具有TMY复合涂层的试样增加;到90h后,微弧氧化钛合金的增重开始迅速增加,而TMY复合涂层处理试样即使到100h,其氧化动力学曲线斜率依旧不变。可以看出TM涂层以及TMY复合涂层均可以在700℃减少对基体的氧化。循环氧化100h后,制备的TM涂层以及TMY复合涂层的试样氧化增重均比TC4钛合金试样的氧化增重有不同程度的减少,根据增重量除以原始重量得到的氧化增重可以得到:TM涂层试样热氧化增重仅为TC4试样的32%,具有TMY复合涂层的试样氧化增重仅为TC4试样的14%,表明复合涂层可以提高钛合金抗高温氧化的能力。

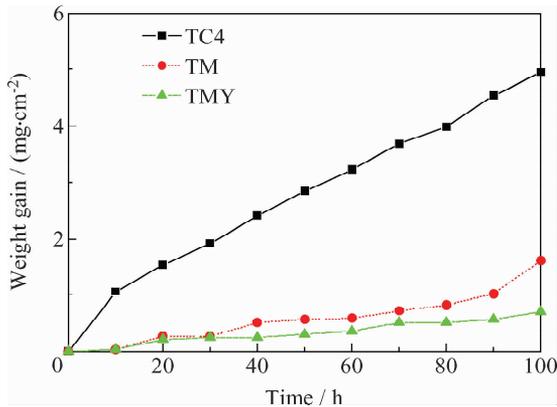


图3 涂层的循环氧化动力学曲线

Fig. 3 Oxidation kinetics curves of the coatings

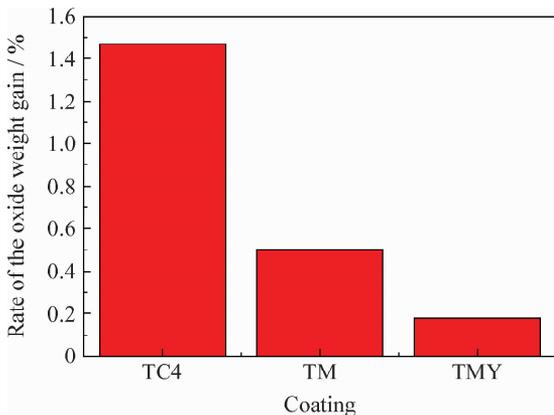


图4 涂层的氧化增重率

Fig. 4 Rate of the oxide weight gain of the coatings

结合氧化前后试样的XRD衍射图谱进行分析,可以看出TM涂层对于TC4钛合金的高温氧化有一定的抑制作用,但是在高温氧化过程中也在不断的被氧化;而TMY复合涂层可以有效的减少基体的被氧化,从而达到保护基体的作用。

3 结论

(1) 钛合金通过偏铝酸钠电解液微弧氧化后可以得到10 μm左右的多孔的TM涂层,该涂层由 α -Al₂O₃和Al₂TiO₅组成;该涂层具有一定的抗氧化特性。

(2) 钛合金微弧氧化再经溶胶-凝胶循环提拉的方式,可以得到100 μm厚的致密TMY复合涂层,该涂层镶嵌在微弧氧化层中,与微弧氧化层结合较好,同时该复合涂层具有很好的抗高温氧化特性,在700℃循环氧化100h后,复合涂层试样TMY的氧化增重不到TC4试样的15%。

参考文献

- [1] 张喜燕,赵永庆,白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Zhang X Y, Zhao Y Q, Bai C G. Titanium alloy and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005 (in Chinese).
- [2] 李威,肖来荣,温燕宁,等. 钛合金高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(1): 123-126.
Li W, Xiao L R, Wen Y N, et al. Research progress on high temperature oxidation coating on titanium alloy [J]. Materials Review, 2011, 25(1): 123-126 (in Chinese).
- [3] 吕艳红,王峻,吴子健. 高能高速等离子喷涂MCrAlY涂层的抗高温氧化性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 24-28.
Lv Y H, W J, Wu Z J. High temperature oxidation resistance of high velocity plasma sprayed MCrAlY coating [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(6): 24-28 (in Chinese).
- [4] 何博. 钛合金表面热障涂层的制备与研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
He B. Preparation and study of thermal barrier coating of titanium alloy surface [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008 (in Chinese).
- [5] 郝国栋. 钛合金微弧氧化陶瓷膜层的制备及高温氧化行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
Hao G D. Preparation and high temperature oxidation behavior of titanium alloy micro arc oxidation ceramic coatings system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008 (in Chinese).
- [6] 白清友,刘海萍,毕四富,等. 船用钛合金微弧氧化膜的性

能及其研究进展 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 1-5.

Bai Q Y, Liu H P, Bi S F, et al. Properties and research progress of micro arc oxidation film on titanium alloy for ship [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(1): 1-5 (in Chinese).

[7] 徐黎岭, 崔硕, 吴立昂, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化锆粉体 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(S2): 501-503.

Xu L L, Cui S, Wu L A, et al. Preparation of zirconia powder by sol-gel method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(S2): 501-503 (in Chinese).

[8] Gao J, He Y, Wang D. Preparation of YSZ/Al₂O₃ micro-laminated coatings and their influence on the oxidation and spallation resistance of MCrAlY alloys [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(1/2): 79-84.

[9] Zhang K, Ren C, He Y D, et al. Preparation of YSZ coatings by thermal pressure and filtration of sol-gel paint (TPFSP) for thermal barrier application [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(19): 4343-8.

[10] Ren C, He Y D, Wang D R. Fabrication and characteristics of YSZ-YSZ/Al₂O₃ double-layer TBC [J]. Oxidation of Metals, 2011, 75(5/6): 325-335.

[11] Ren C, He Y D, Wang D R. Preparation and characteris-

tics of three-layer YSZ-(YSZ/Al₂O₃)-YSZ TBCs [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6837-42.

[12] 顾宝兰, 丁大伟, 王丽, 等. 热处理对 TC4 钛合金电子束焊接件组织性能的影响 [J]. 焊接学报, 2007, 28(10): 85-88.

Gu B L, Ding D W, Wang L, et al. The effect of heat treatment on Microstructure and properties of welding pieces of TC4 titanium alloy electron beam [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(10): 85-88.

[13] 艾桃桃. 直接氧化法制备 TiO₂-Al₂TiO₅ 复相陶瓷 [J]. 陶瓷, 2010(2): 17-19.

Ai T T. Direct oxidation and preparation of TiO₂-Al₂TiO₅ composite ceramics method [J]. Ceramics, 2010(2): 17-19 (in Chinese).

[14] Yutak Ohya, Zenbe E Nakagawa. Crack healing and bending strength of aluminum titanate ceramics at high temperature [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 74(5): 232-233.

[15] 董秀珍, 范增为, 王瑞生. 钛酸铝材料性能及合成工艺 [J]. 陶瓷, 2007, 26(5): 13-17, 30.

Dong X Z, Fan Z W, Wang R S. The properties of aluminum titanate material and synthesis process [J]. Ceramics, 2007, 26(5): 13-17, 30 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)

• 本刊讯 •

本刊荣获中国科协第四期“精品科技期刊工程项目”资助

为进一步提升期刊学术影响力和核心竞争力,发挥示范引领作用,中国科协继续实施第四期(2015—2017年)精品科技期刊工程项目。通过项目申报,资格审查及专家评审,分别评出精品科技期刊TOP50项目50项,学术质量提升项目120项,数字出版建设项目11项,集群(联盟)建设项目11项,出版人才培育项目2项,精品科普期刊项目5项,共199项。

此次在与《煤炭学报》、《化工进展》和《金属学报》等EI、SCI强实力期刊同组竞争的条件下,《中国表面工程》经过激烈角逐,荣获第四期“精品科技期刊工程学术质量提升项目”资助,周期三年。通过项目建设,期刊将进一步提高质量水平和核心竞争力,形成自身的期刊特色,努力办成国内一流的科技期刊,为促进学科发展和技术创新做出更大贡献。

近年来,《中国表面工程》在中国协和中国机械工程学会的指导下,在编委、专家、作者和读者的大力支持下,取得较大的进展。自1988年创刊,1998年公开发刊,2008年成为“中文核心期刊”,目前已发展成为“中国期刊方阵‘双效’期刊”、“中国精品科技期刊”和“百种中国杰出学术期刊”,2008、2013、2015年获得三期“中国科协精品科技期刊工程项目”资助,3年共41篇文章入选“领跑者5000——中国精品科技期刊顶尖论文”。

(本刊编辑部 供稿)