

Ti₃AlC₂-玻璃-陶瓷涂层对钛合金的高温抗氧化保护性能及机理

原豪杰, 田馨, 刘颖

(四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 为改善玻璃涂层对钛合金的高温抗氧化保护效果, 本研究通过球磨法在纯玻璃涂层浆料中引入 Ti₃AlC₂ 增强相粉末, 将浆料刮涂在 TC4 合金表面并进行抗氧化测试。结果表明, 当 Ti₃AlC₂ 添加量 (质量分数) 为 5% (TAC5 涂层) 时, TC4 合金基底 α 污染层的厚度最薄, 约为 65.78 μm 。在相同测试条件下, TAC5 涂层的 α 污染层厚度相比于纯玻璃涂层减少约四分之一。Ti₃AlC₂ 在 1100~1300 K 与 O₂ 反应的吉布斯自由能均为负值, 结合 BSE、XRD、Raman 和 TG 等表征结果表明, Ti₃AlC₂ 与渗入涂层中的 O₂ 反应, 优先生成 Al₂O₃ 和 TiO₂, 从而减少基底与氧气的接触, 提高了涂层对 TC4 合金的高温抗氧化保护能力。同时, Ti₃AlC₂ 氧化生成的 CO₂ 气体在涂层表面和内部形成了微孔。

关键词: 钛合金; 玻璃-陶瓷涂层; 抗氧化; Ti₃AlC₂

中图分类号: TG174.453; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)10-2873-09

钛合金因具有高比强度、低密度和良好的耐腐蚀性等特点, 被广泛应用于航空航天、生物医疗和船舶汽车等领域^[1-2]。其中, Ti-6Al-4V (TC4) 是一种由 α 相和 β 相组成的双相钛合金, 具有良好的综合性能, 成为应用最多的钛合金之一^[3]。工业上通常采用模锻成型工艺生产 TC4 产品, 但其室温变形能力差且导热率低, 因此需要预先在 950 °C 下充分保温后再在 850~750 °C 模锻成型。然而, 当温度超过 750 °C, TC4 表面发生剧烈氧化, 生成疏松多孔的氧化皮从而无法阻止氧气的进一步扩散, 导致加工过程中原料损失增多^[4]。同时在氧化皮和基体之间, 氧扩散固溶进 α 相中形成 α 污染层 (也叫做氧扩散层)。相比于基体, α 污染层更硬更脆, 会影响 TC4 产品的性能^[5]。因此, 提高钛合金在高温下的抗氧化性能十分关键。

目前, 防止钛合金在高温下被氧化的关键是隔绝或减缓氧气与基底的接触。比较直接的方法有真空法和惰性气氛保护法, 这 2 种方法均可降低环境中的氧气, 但成本较高且仅适用于小尺寸工件^[6]。相比之下, 表面涂层技术是在钛合金表面制备隔绝氧气的涂层, 可灵活应用于不同形状和尺寸的工件。常见的表面涂层技术包括低氧压熔结涂层技术^[7]、

扩散渗铝技术^[6-9]、激光熔覆技术^[10], 玻璃-陶瓷涂层技术^[2,11-12], 等离子喷涂技术^[13]、磁控溅射技术^[14] 和电弧离子镀技术^[15] 等。其中, 低氧压熔结涂层技术、激光熔覆技术、等离子喷涂技术、磁控溅射技术和电弧离子镀技术所需设备价格较高; 扩散渗铝技术制备的涂层较脆, 不适用于钛合金的模锻。玻璃-陶瓷涂层仅通过刷涂或喷涂等简单低成本的方法便可在钛合金表面制备一层具有隔绝氧气和润滑功能的涂层。该涂层在高温下以熔融态黏附在钛合金表面, 并保护钛合金和模具, 被广泛应用于钛合金的模锻等热加工工艺中。在现有的各类玻璃涂层中, 硼硅酸盐玻璃涂层具有始融温度低, 易腐蚀钛合金的碱金属氧化物添加比例低等特点, 是 TC4 合金高温模锻中最常用的抗氧化润滑防护涂层^[11]。

调节玻璃粉的化学成分可以改变玻璃-陶瓷涂层的抗氧化性和始融温度。比如 Xiao 等^[16] 制备 Na₂O-CaO-SiO₂ 和 Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ 2 种不同成分的玻璃-陶瓷涂层, 在纯钛 (TA1) 上起到良好的抗氧化保护效果。但是, 纯玻璃涂层对钛合金的抗氧化保护效果有限。为了进一步提高玻璃涂层的抗氧化性, 已有不少研究证明增强相可用于提升涂层的抗氧化性能。通常将增强相分为可与渗入涂层中的氧气反应的

收稿日期: 2024-03-29

基金项目: 四川省科技计划 (2023NSFSC0965); 四川省科技计划重点研发项目 (2023ZDZX0028)

作者简介: 原豪杰, 男, 1996 年生, 硕士生, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065, E-mail: 3206627295@qq.com

耗氧型增强相和不与氧气反应的非耗氧型增强相 2 类。前者主要有 $\text{HfB}_2^{[17]}$ 、 $\text{AlB}_2^{[3]}$ 和 $\text{Si}^{[3]}$ 等。后者主要有 MoO_3 ，虽然不与氧气反应，但可促进玻璃涂层微晶化，从而提高其抗氧化性能^[18]。但 MoO_3 在 950 °C (TC4 合金模锻的保温温度) 下易挥发，且其他增强相往往需要较多添加量才能实现较好的保护效果，同时，目前关于增强相对抗氧化性能的提升机理和影响规律等仍缺乏系统深入的认识。

Ti_3AlC_2 具有良好的高温抗氧化性能，但其粉末在高温下易被氧化为 TiO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3^{[19]}$ 。利用 Ti_3AlC_2 的高温氧化的产物填补涂层的磨损区域或裂纹，可使 NiCrAlY 高温自润滑涂层^[20]、YSZ 热障涂层^[21] 等具备高温自修复功能。另外， Ti_3AlC_2 也被加入到过氢聚硅氮烷预陶瓷聚合物中用于制备新型 TC4 抗氧化涂层，但具体的抗氧化机理仍不明晰^[3]。 Ti_3AlC_2 氧化后的产物为组成玻璃粉的原料，因此，在不影响非晶玻璃涂层原本结构和性能的基础上，可将 Ti_3AlC_2 粉末作为一种耗氧型增强相加入到玻璃-陶瓷涂层中，用于消耗渗入涂层中的氧气，减少其与合金基底的接触，从而提高涂层对 TC4 合金的高温抗氧化保护能力。本研究通过球磨法制备不同 Ti_3AlC_2 添加比例的玻璃-陶瓷浆料并刮涂在 TC4 合金表面，研究了这种涂层在 950 °C 下的抗氧化保护效果和其作用机理。

1 实验

使用商业化 TC4 合金 (Ti-5.95%Al-4.0%V-0.32%Fe-0.08%C-0.03%N-0.018%H-0.18%O，质量分数) 作为玻璃-陶瓷涂层的基底。样品尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm。先用 400#SiC 砂纸去除钛合金表面的氧化层，然后用工业重油污清洗剂 (机床、机械、五金专用) 清洗，最后，放在 200 °C 烘箱中烘干 120 min。

将佛山优合化工 3065 玻璃粉 (成分如表 1 所示)、 Ti_3AlC_2 粉末、2% (质量分数，下同) 甲基纤维素 M450 水溶液和水按表 2 所示的质量加到球磨罐中混匀成浆料。其中 2% 甲基纤维素水溶液作为有机粘接剂，聚乙二醇 1000 为分散剂，TAC0、TAC1、TAC5 和 TAC10 分别表示 Ti_3AlC_2 的添加比例为 0%、1%、5% 和 10% (质量分数，下同)。

混匀的浆料在脱泡混匀仪中 2200 r/min 脱泡 2 min，然后用刮刀刮涂在 TC4 表面，控制每次刮涂厚度为 350 μm 。将带有涂层的样品在 60 °C 下烘干。最后进行抗氧化测试：烘干的样品直接放入 950 °C 空气中保温 70 min，取出后放在空气中冷却。

表 1 玻璃粉的化学成分

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	ZnO	BaO	CaO	MgO	Other
51-53	18-20	7-9	5-7	1-3	1-3	2-4	5-7	2-4	1

表 2 玻璃-陶瓷浆料的组成成分

Sample	Glass powder	Ti ₃ AlC ₂	Binder	H ₂ O	Dispersant
TAC0	20.0	0.0	10.0	20.0	0.1
TAC1	19.8	0.2	10.0	20.0	0.1
TAC5	19.0	1.1	10.0	20.0	0.1
TAC10	18.0	2.0	10.0	20.0	0.1

配备能量色散 X 射线谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (Phenom XL) 分析涂层表面和截面形貌以及元素分布。配备 Cu 靶的 X 射线衍射仪 (DX-2700) 分析涂层氧化测试前后的物相变化，测试参数为步长 0.06°/s、驻留时间 1 s、扫描范围 10°~90°。同时，使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪 (Xplora Plus) 和 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250Xi) 分析涂层的结构变化。拉曼光谱测试范围为 200~2000 cm^{-1} ，激发波长为 532 nm。利用金相显微镜 (Axio Observer 3) 和电动控制型维氏硬度计 (Via-F) 测量 α 污染层的厚度，从而评估涂层的高温抗氧化效果。电动控制型维氏硬度计以 20 μm 的步长 0.1 kg 荷载保压 15 s 测试硬度变化。热重分析仪 (TG 209 F1 Libra) 分析玻璃-陶瓷浆料在升温过程中的质量的变化。

金相样品制备过程如下：TC4 样品截面分别用 400、800、1200、1500 和 2000#SiC 砂纸打磨，然后依次用金刚石抛光液 (粒径 1 μm) 和二氧化硅抛光液 (粒径 0.04 μm) 抛至镜面。最终采用重腐蚀法^[6]制备金相样品。

2 结果与讨论

2.1 涂层表面形貌

图 1 为 TC4 合金涂覆不同 Ti_3AlC_2 添加量的玻璃-陶瓷涂层在 950 °C 抗氧化测试前后的照片。 Ti_3AlC_2 添加量分别为 0%、1%、5% 和 10%，对应的样品编号为 TAC0、TAC1、TAC5 和 TAC10。图 1a~1d 显示经 60 °C 干燥后，涂层表面无开裂情况出现，对基体覆盖良好。涂层颜色随黑色 Ti_3AlC_2 粉末添加比例的增加而逐渐由白色向灰色转变。

经 950 °C 抗氧化测试后，玻璃-陶瓷涂层的表面

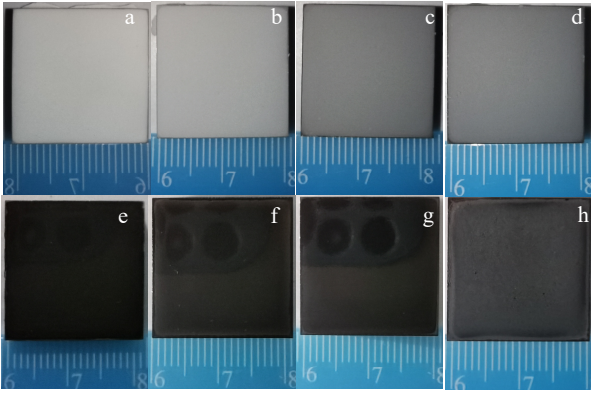


图 1 不同 Ti₃AlC₂添加量的玻璃-陶瓷涂层在 950 °C 抗氧化测试前后的照片

Fig.1 Photos of glass-ceramic coatings with different Ti₃AlC₂ addition ratios before (drying at 60 °C for 720 min) (a-d) and after (e-h) antioxidation test at 950 °C for 70 min: (a, e) TAC0, (b, f) TAC1, (c, g) TAC5, and (d, h) TAC10

连续且平整(图 1e~1h)。相比于未添加 Ti₃AlC₂ 的玻璃涂层(TAC0), Ti₃AlC₂ 添加量为 1% (TAC1) 和 5% (TAC5) 的涂层表面具有更好的反光性, 甚至呈现出手机的倒影。但是, 当 Ti₃AlC₂ 添加量为 10% (TAC10) 时, 涂层表面反光性变差且颜色变灰。这可能与 Ti₃AlC₂ 的添加量较多有关, 将在后续章节中进一步解释。

图 2 为不同 Ti₃AlC₂ 添加量的玻璃-陶瓷涂层抗氧化测试前后的 SEM 图。图 2a~2d 为干燥后的微观形貌, 可以看出, 所有干燥后的玻璃-陶瓷涂层主要由大小不同的颗粒组成, 颗粒尺寸均在 10 μm 以下, 且分布均匀。

在 950 °C 抗氧化测试后, 不同 Ti₃AlC₂ 添加量的玻璃-陶瓷涂层表面微观形貌如图 2e~2h 所示。可以看到, 所有玻璃颗粒在高温下完全熔融, 所有样品在 TC4 基底上都形成了连续平整的表面。其中表面少量的小颗粒是由于玻璃中部分成分上浮形成的。但添加了 Ti₃AlC₂ 的玻璃-陶瓷涂层表面出现一

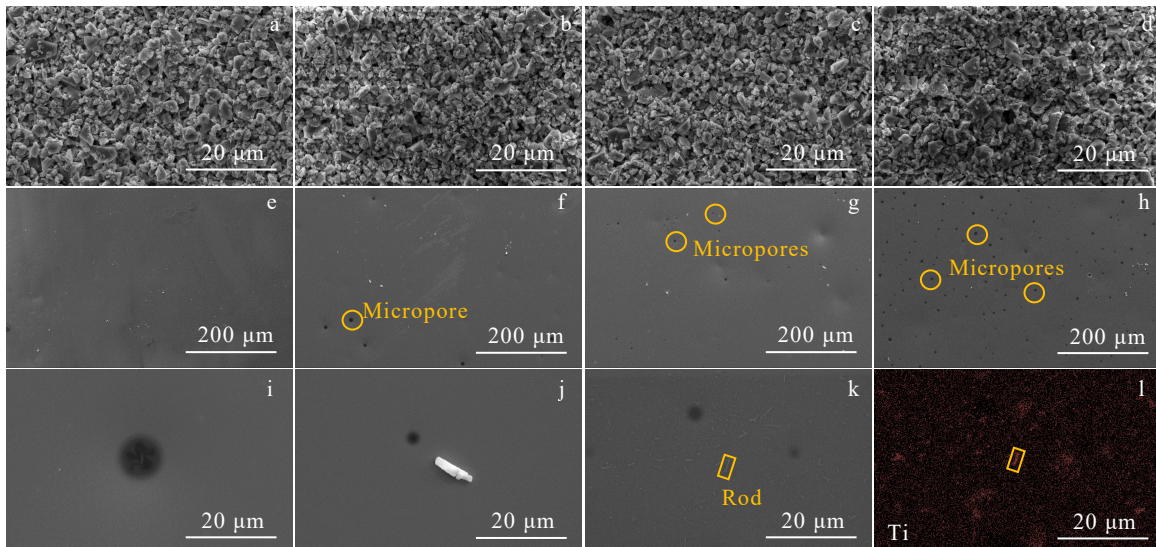


图 2 抗氧化测试前后不同 Ti₃AlC₂ 添加量涂层表面的 SEM 照片和 TAC10 涂层表面的 Ti 元素分布图

Fig.2 SEM images of coating surfaces before (a-d) and after (e-k) antioxidation test and Ti element distribution of TAC10 coating surface (l): (a, e) TAC0, (b, f, i) TAC1, (c, g, j) TAC5, and (d, h, k) TAC10

些微孔。并且随着 Ti₃AlC₂ 添加量的增加, 微孔数量逐渐增多。这可能是由于 Ti₃AlC₂ 在 950 °C 的高温下被氧化, 其中 C 元素与渗入涂层中的氧气反应生成的 CO₂ 或 CO 气体在逸出时导致的^[22]。为了获取涂层表面更多细节之处, 对其进一步放大(图 2i~2k)。TAC1 和 TAC5 涂层表面基本无变化。但是, TAC10 涂层表面出现比较短的棒状物质(图 2k)。这些棒状物质可能是涂层表面发灰(图 1h)的主要

原因。对该区域(图 2k)进行 EDS 分析(图 2l)可知, 棒状物质主要是 Ti 元素富集造成的。因为表 1 纯玻璃粉的化学成分显示其中不含 Ti, 故该含 Ti 富集物主要来源于增强相 Ti₃AlC₂。TAC10 涂层中加入的 Ti₃AlC₂ 增强相最多, 其在高温下与氧气反应生成 Ti 的氧化物也最多^[19], 可能是 SEM 中观察到由 Ti 元素富集形成的短棒状物质的原因, 后续 XRD 和 Raman 表征将进一步对此现象进行解释说明。

2.2 涂层截面微观结构

经 950 °C/70 min 抗氧化测试后, 表面涂层的截面微观组织结构如图 3 所示。涂层呈现灰黑色, TC4 合金基底呈现灰白色, 二者之间有明显的分界线, TAC0、TAC1、TAC5 和 TAC10 玻璃-陶瓷涂层的厚度依次约为 25.65、31.60、33.83 和 51.67 μm。Ti₃AlC₂ 的引入使涂层截面出现微孔, 而且随着 Ti₃AlC₂ 添加量的增加, 微孔数量也增多。微孔主要是由于 Ti₃AlC₂ 氧化产生 CO₂ 气体保留在涂层中形成的^[22]。由图 3i~3l 和表 3 的 EDS 结果可知, 纯玻璃涂层 TAC0 主要是由灰色连续的玻

璃相(点 2)和少量微小的白色玻璃相(点 1)组成, 白色玻璃相中具有更多的 B。TAC1 中几乎观察不到 Ti 元素富集现象(图 3j), 但点 3 和点 4 中可检测到 Ti; TAC5 中可以看到少量 Ti 富集的现象, 白色相(点 6)中检测到 Ti, 根据成分推测可能为 TiC、TiO₂ 和 Al₂O₃ 的混合物^[21]; TAC10 中许多白色颗粒分散在灰色的玻璃相中, 且 EDS(图 3l 和表 3)表明白色相主要为 Ti 元素的富集。Ti₃AlC₂ 在高温下被易氧化, 结合后文 XRD 分析(图 6b), 推测该白色相主要是 TiO₂ 和 Al₂O₃^[21]。

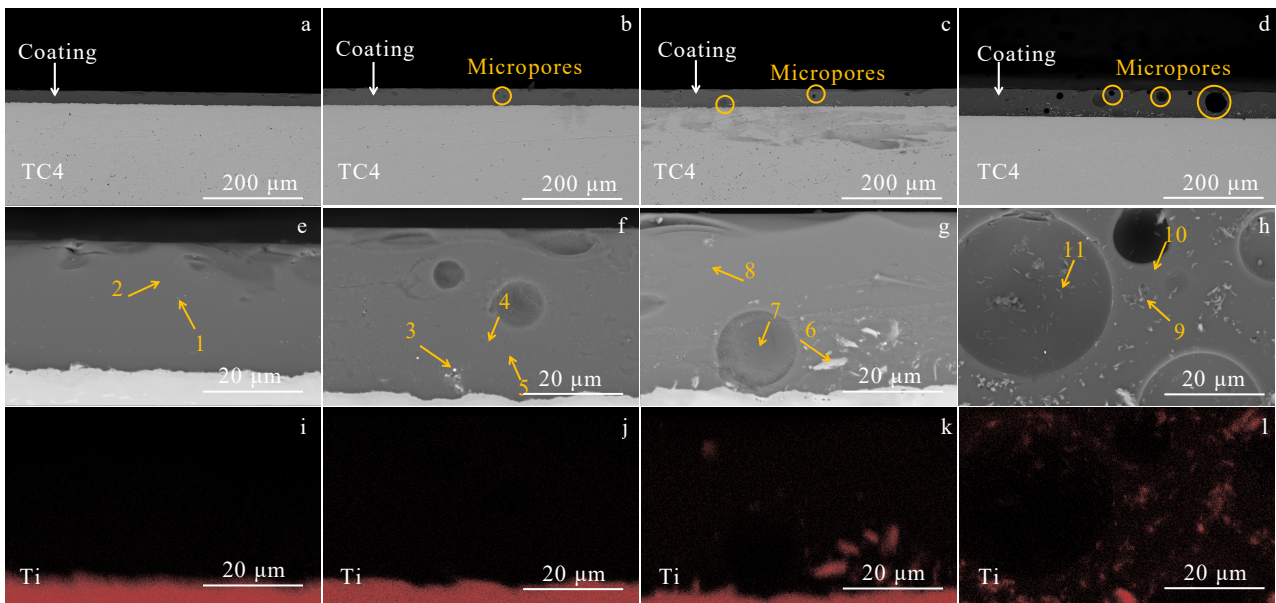


图 3 抗氧化测试后不同 Ti₃AlC₂ 添加量的玻璃-陶瓷涂层截面背散射电子图片和 Ti 元素分布图

Fig.3 BSE images (a-h) and Ti element distributions (i-l) of different coating cross sections after antioxidation test: (a, e, i) TAC0; (b, f, j) TAC1; (c, g, k) TAC5; (d, h, l) TAC10

表 3 图 3 中各标记点的元素分析

Table 3 EDS analysis of marked points in Fig.3 (at%)

Sample	Point	B	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Zn	Ba
TAC0	1	15.5	-	22.1	0.4	1.4	7.7	38.9	5.4	-	-	8.7
	2	9.5	-	25.8	1.8	1.6	7.3	39.9	6.8	-	-	7.3
TAC1	3	40.4	-	34.3	3.6	0.3	2.3	9.1	-	1.1	8.9	-
	4	7.0	-	57.5	2.3	0.4	4.3	23.9	3.2	1.4	-	-
TAC5	5	5.7	-	46.8	3.2	1.2	6.7	30.8	2.7	-	-	3.0
	6	-	25.5	34.8	-	-	4.7	2.6	-	32.6	-	-
	7	2.2	-	38.7	1.0	1.0	1.2	53.4	1.6	0.4	0.4	0.2
TAC10	8	5.6	-	47.8	2.6	1.2	7.4	25.3	5.0	1.9	0.7	2.5
	9	3.1	-	67.2	2.5	0.8	3.0	7.0	1.6	14.7	-	-
	10	19.3	-	50.7	3.0	1.0	5.8	15.4	3.0	1.7	-	-
	11	17.0	-	60.6	1.5	0.3	2.0	4.3	1.7	12.5	-	-

2.3 抗氧化性能

在高温下, TC4 合金与氧气反应生成疏松多孔的氧化层, 在氧化层下由于氧的扩散形成硬而脆的 α 污染层, 因线膨胀系数不匹配脱落的氧化皮和需要除去的 α 污染层造成了原料浪费。相比于基体, α 污染层具有更好的耐腐蚀性。利用重腐蚀法^[23], 在金相显微镜下, TC4 合金基底由于耐腐蚀性较差呈现灰黑色, 而 α 污染层则呈现白色, 因此可以根据颜色范围大致测量 α 污染层的厚度, 厚度越大则表明涂层高温抗氧化保护效果越差。如图 4 所示, 经重腐蚀后, 所有样品截面均可以观察到白色的 α 污染层。图 4f 给出了所有样品的 α 污染层厚度, 为了减小测量误差, 所有厚度为同一个样品上选 25 个不同区域测量后的平均值。在高温空气中, 无防护涂层的 TC4 合金表面由于氧化导致 α 污染层出现之外还产生了约 35 μm 厚的氧化皮。TAC0、TAC1、TAC5 和 TAC10 玻璃-陶瓷涂层覆盖的 TC4 合金 α 污染层厚度依次约 88.55、70.66、65.78 和 72.12 μm 。对比可知, 玻璃-陶瓷涂层在高温下可以保护 TC4 合金, 减少氧化皮和 α 污染层的生成。并且 Ti_3AlC_2 的引入使玻璃-陶瓷涂层的抗氧化保护效果得到了进一步提升, 当 Ti_3AlC_2 为 5% 添加量时, 涂层对 TC4 合金的高温抗氧化保护效果最好, 样品的 α 污染层厚度最小, 约为纯玻璃涂层 (TAC0) 的 74.29%, 减少约四分之一。添加量到 10% 时, 其保护效果略微下降, 但优于未添加的涂层。

显微维氏硬度法是另一种可以大致测量 α 污染层厚度, 从而评估涂层对钛合金高温抗氧化保护性能的方法。由于氧的渗入, α 污染层的维氏硬度更

高。Via-F 电动控制型维氏硬度计自动测量所有样品从表 (界) 面到芯部的显微维氏硬度值, 测试结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, TC4 合金基底的维氏硬度在 3430~3920 MPa 之间 (如图 5b~5f 灰色底纹部分)。无涂层 TC4 合金样品, 由于表面约 35 μm 厚的氧化皮脱落, 其 α 污染层厚度约为 70 μm (如图 5b 白色底纹部分)。TAC1、TAC5 和 TAC10 玻璃-陶瓷涂层 (图 5d~5f) 的 α 污染层厚度约为 70 μm , 均比 TAC0 玻璃涂层 (图 5c) 的 α 污染层厚度 (约为 90 μm) 小。显微维氏硬度法测量步长为 20 μm , 故其测试精度没有金相显微法高, 但测试结果与金相显微法的表征结果趋势大致一致, 再次证明增强相 Ti_3AlC_2 可以提高玻璃-陶瓷涂层在高温下对 TC4 合金的抗氧化保护性能。

2.4 涂层结构物相分析

图 6a 为不同 Ti_3AlC_2 添加量的玻璃-陶瓷涂层样品在 60 $^{\circ}C$ 干燥后的 XRD 图谱。所有涂层中均可以观察到由非晶硼硅酸盐玻璃粉所产生的位于 20 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ 的馒头峰。但是在 TAC0 玻璃涂层中观察到 2 个位于 38.5 $^{\circ}$ 和 44.8 $^{\circ}$ 的衍射峰, 经分析表明这 2 个峰归属于 TC4 合金, 这是因为 X 射线穿过表面涂层探测到 TC4 合金基底引起的。从图 6a 中可以看出, 随着涂层中 Ti_3AlC_2 添加比例增加到 10%, 归属于 Ti_3AlC_2 增强相的衍射峰明显增强。TAC1 涂层中检测不到 Ti_3AlC_2 的衍射峰, 可能是由于其浓度低于 XRD 设备的检出限。

图 6b 为所有涂层样品在 950 $^{\circ}C$ 空气中抗氧化测试后的 XRD 图谱。TAC0 玻璃涂层仍为非晶态。其出现的衍射峰归属于 TC4 合金基底,

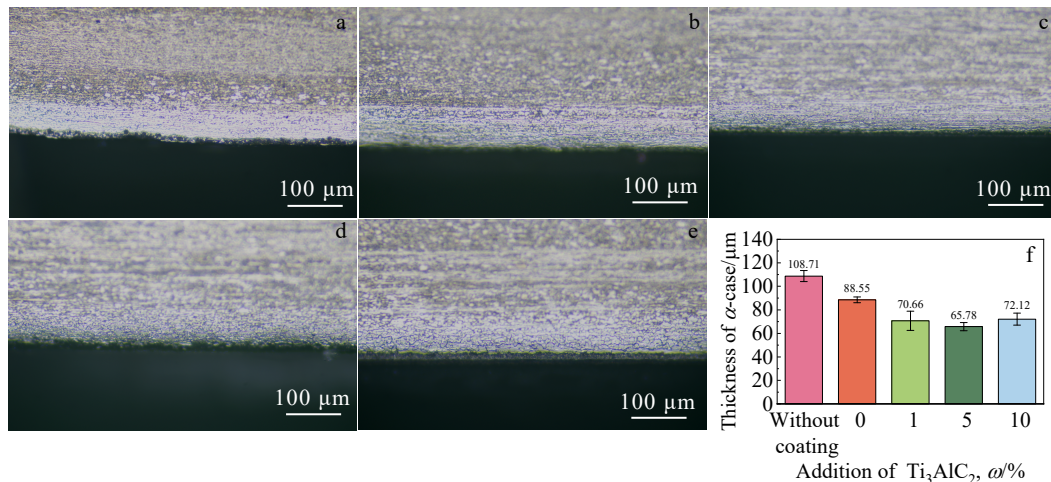


图 4 不同 Ti_3AlC_2 添加量的玻璃-陶瓷涂层和 TC4 合金基底的截面金相图和 α 污染层厚度的柱状统计图

Fig.4 Cross sectional metallographic images (a-e) and statistical histogram of the α -case thickness (f) of glass-ceramic coatings with different Ti_3AlC_2 addition ratios: (a) uncoated sample, (b) TAC0, (c) TAC1, (d) TAC5, and (e) TAC10

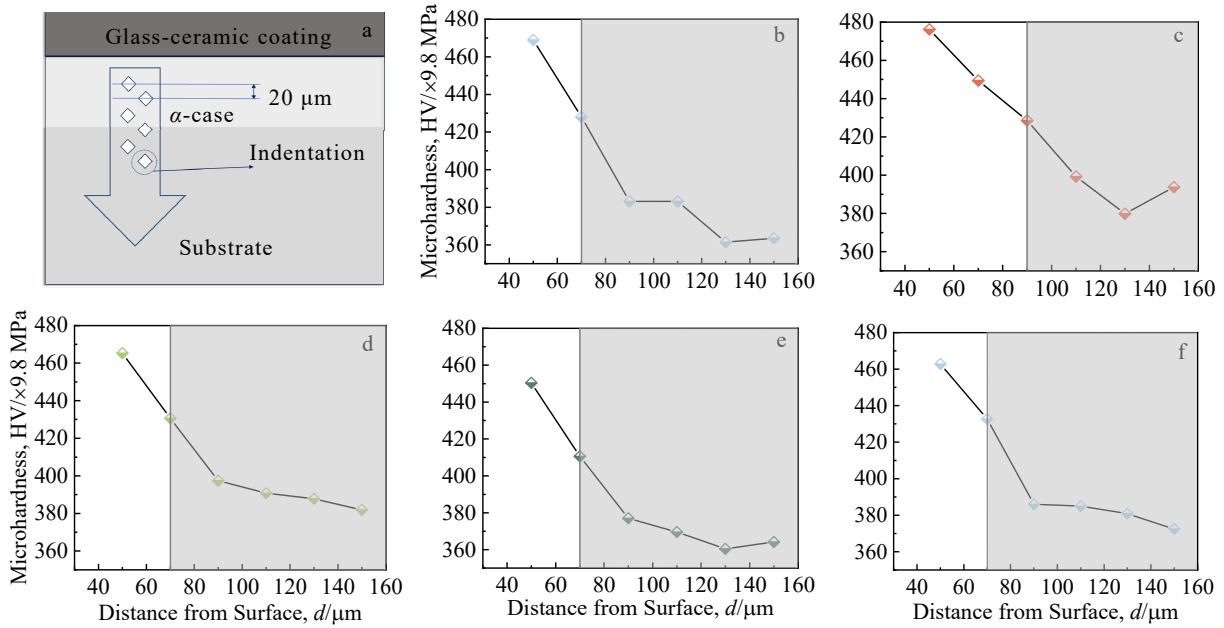


图 5 不同 Ti_3AlC_2 添加量的玻璃-陶瓷涂层和 TC4 合金基底的截面的显微维氏硬度测试示意图和测试结果

Fig.5 Schematic diagram of micro-Vickers test (the white diamonds indicate indentations) (a); Vickers microhardness of cross sections between glass-ceramic coatings with different Ti_3AlC_2 addition ratios and TC4 alloy substrate: (b) uncoated sample, (c) TAC0, (d) TAC1, (e) TAC5, and (f) TAC10 (the gray shading indicates TC4 substrate that does not contain α -case)

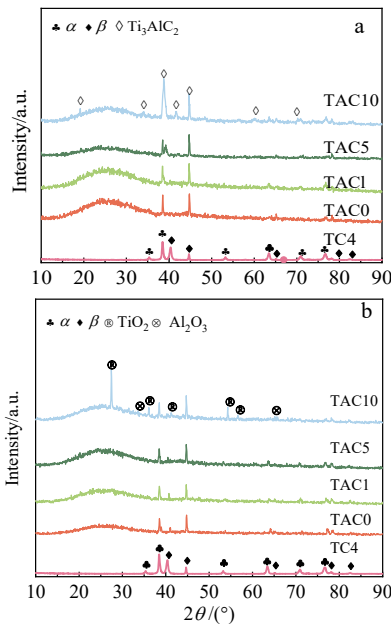


图 6 抗氧化测试前后玻璃-陶瓷涂层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of glass-ceramic coatings before (a) and after (b) antioxidation test

这主要是因为 X 射线穿透表面涂层，从而探测到基底所引起的。在所有添加 Ti_3AlC_2 的玻璃-陶瓷涂层 (TAC1、TAC5 和 TAC10) 中，位于 $20^\circ\sim 30^\circ$ 的馒头

峰表明，涂层的主要成分仍是非晶玻璃。但相比高温抗氧化测试前， Ti_3AlC_2 的衍射峰基本消失。随着 Ti_3AlC_2 质量分数的增加，当添加量为 10% 时，在图 6b 中蓝色曲线上发现有明显属于锐钛矿型 TiO_2 和 Al_2O_3 的衍射峰。这一结果表明 Ti_3AlC_2 的加入在高温下能够消耗渗入涂层中的氧气，并且氧化产物不会破坏或显著影响玻璃涂层。同时，该结果也进一步证实 SEM 中 TAC10 涂层 Ti 元素富集来源于 TiO_2 (图 2k 和 2l)。

为了进一步表征抗氧化测试后各涂层结构的变化，对所有涂层进行 Raman 光谱表征，测试结果如图 7 所示。TAC0 涂层中出现非晶玻璃的特征峰。其中， 485 cm^{-1} 附近的弥散峰归属于玻璃中 Si-O-Si 键的弯曲和拉伸混合振动模式^[24-27]； 1148 cm^{-1} 附近的弥散峰对应于玻璃中 Q_n 四面体 (即 Si 与 n 个桥氧原子连接形成的四面体) 的 Si-O 键伸长振动模式^[25, 27]； 1460 cm^{-1} 附近的弥散峰归因于玻璃中 B-O 键的振动模式^[27-30]。TAC10 涂层中 449 和 609 cm^{-1} 附近的振动峰是由于金红石型 TiO_2 的 E_g (氧原子的对称伸缩振动) 和 A_{g1} (氧原子的反对称伸缩振动) 振动模式引起的^[19, 31]。这进一步表明增强相 Ti_3AlC_2 在高温下确实被氧化并生成 TiO_2 ，该过程起到了消耗渗入

涂层中氧气的作用, 降低了基底与氧气的接触, 从而实现提高涂层对 TC4 合金抗氧化保护效果的功能。TAC1 和 TAC5 涂层中没有观察到 TiO₂ 的振动峰, 可能是因为涂层表面的 TiO₂ 很少。在所有添加 Ti₃AlC₂ 的玻璃-陶瓷涂层中, 出现 2 个 1350 和 1600 cm⁻¹ 的新振动峰, 这与无定形碳的 D 峰和 G 峰相对应^[32]。上述分析说明玻璃涂层中的部分 Ti₃AlC₂ 粉末在高温下可能因氧分压不足而生成无定形碳, 而且碳原子有向外扩散的趋势^[33]。

2.5 TG 分析

图 8 为所有玻璃-陶瓷浆料冻干粉末的 TG 测试曲线。图 8 中, TG 仪器自身因数引起测试初期(室温~70 °C)的质量波动。在所有浆料中, 从室温到 500 °C 左右质量损失的原因可能有吸附水的蒸发、有机粘接剂的氧化以及玻璃粉自身成分的蒸发等。未添加 Ti₃AlC₂ 的浆料 TAC0 在 500~900 °C 质量不变, 表明此阶段玻璃粉性质比较稳定, 但温度高于 900 °C 后则有少量挥发, 导致质量下降。在所有添加 Ti₃AlC₂ 的浆料中均出现增重台阶。TAC1 浆料的增重台阶并不明显, 可能是由于 Ti₃AlC₂ 的添加比例过少。TAC5 浆料的增重台阶在 500~700 °C; TAC10 浆料的增重台阶最为明显, 在 450~700 °C。这些增重台阶表明 Ti₃AlC₂ 增强相在高温下与渗入涂层中的氧气发生反应^[19], 解释了抗氧化测试后 XRD 中 Ti₃AlC₂ 衍射峰消失的原因(图 6b), 也进一步表明 Ti₃AlC₂ 增强相确实具有消耗氧气的能力。

2.6 Ti₃AlC₂ 高温氧化热力学

Ti₃AlC₂ 粉末在高温下与氧气反应可能的化学方程式如(1)~(4)所示:

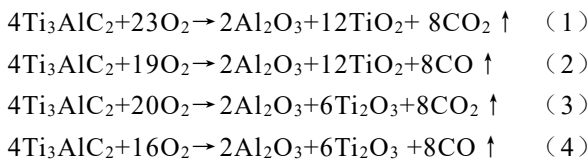


表 4 不同物质的吉布斯自由能

Table 4 Gibbs free energy (G) of different substances (kJ/mol)

Temperature, T/K	Ti ₃ AlC ₂	O ₂	α-Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	CO ₂	CO
1100	-648.383	-245.402	-1796.562	-1041.550	-1686.073	-656.577	-347.014
1200	-680.526	-270.251	-1816.343	-1055.784	-1711.713	-684.274	-370.937
1300	-714.185	-295.397	-1837.194	-1070.651	-1738.591	-712.441	-395.145

表 5 不同化学方程式的吉布斯自由能

Table 5 Gibbs free energy (G) of different chemical equations (kJ/mol)

Temperature, T/K	Eq.(1)	Eq.(2)	Eq.(3)	Eq.(4)
1100	-13 106.562	-11 611.666	-11 460.606	-9 965.71
1200	-12 838.409	-11 412.717	-11 250.032	-9 824.34
1300	-12 570.857	-11 214.077	-11 040.782	-9 684.002

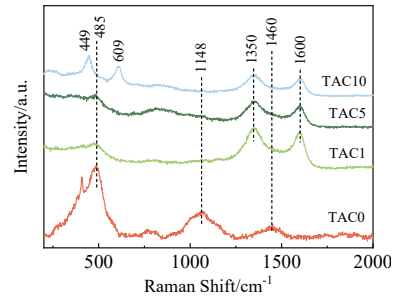


图 7 抗氧化测试后玻璃-陶瓷涂层的 Raman 光谱

Fig.7 Raman spectra of glass-ceramic coatings after antioxidation test

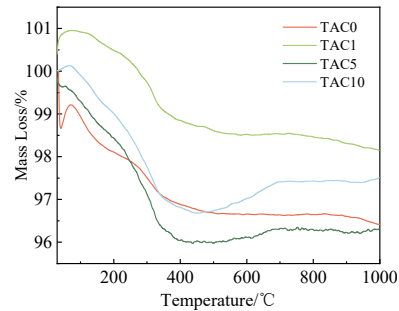


图 8 不同 Ti₃AlC₂ 添加量的玻璃-陶瓷涂层浆料的 TG 曲线

Fig.8 TG curves of glass-ceramic coating slurry with different

Ti₃AlC₂ addition ratios

经查询《纯物质热化学手册》, 所有反应物和生成物的吉布斯自由能如表 4 所示。其中, 反应物 Ti₃AlC₂ 的吉布斯自由能来自于 Thermo-Calc 软件热力学数据库。在表 5 所有反应式中, 反应式(1)在 1100、1200 和 1300 K 的吉布斯自由能最低, 分别是 -13106.562、-12838.409 和 -12570.857 kJ/mol, 表明 Ti₃AlC₂ 在此温度区间内与氧气反应优先生成 Al₂O₃、金红石型 TiO₂ 和 CO₂。这为上述表征中的微孔、白色物相以及高温增重现象等提供了理论证据, 也进一步表明 Ti₃AlC₂ 可以作为耗氧型增强相在玻璃-陶瓷涂层中使用。

3 结 论

1) 在钛合金高温模锻过程中, 玻璃-陶瓷涂层的使用可以提高 TC4 合金的高温抗氧化性能, 从而减少 TC4 合金氧化。

2) 所有玻璃-陶瓷涂层在抗氧化测试前均可在 TC4 合金基底上形成严密无开裂的覆盖层。相比于纯玻璃涂层, Ti_3AlC_2 -玻璃-陶瓷涂层对 TC4 合金的高温抗氧化保护效果更好。并且, 当增强相 Ti_3AlC_2 的添加量为 5% 时, 样品的 α 污染层厚度最小, 约为纯玻璃涂层 (TAC0) 的 74.29%。

3) Ti_3AlC_2 和 O_2 在 1100~1300 K 的热计算计算结果表明, Ti_3AlC_2 氧化后会优先生成 Al_2O_3 、金红石型 TiO_2 和 CO_2 气体。结合 TG、XRD 等表征结果表明, 增强相 Ti_3AlC_2 可以与渗入涂层中的氧气反应, 从而减少氧气与 TC4 合金基底的接触, 进而增加玻璃-陶瓷涂层对 TC4 合金基底的高温抗氧化保护效果。

4) 抗氧化测试后, 由于 Ti_3AlC_2 高温氧化会生成 CO_2 气体, 所有 Ti_3AlC_2 -玻璃-陶瓷涂层的截面与表面均有微孔, 且数量随添加量的增多而增加。

参考文献 References

- [1] Qin Cheng(秦 成), Hou Hongmiao(侯红苗), Guo Ping(郭萍) *et al. Titanium Industry Progress(钛工业进展)*[J], 2023, 40(4): 44
- [2] Anil K V, Gupta R K, Prasad M J N V *et al. Journal of Materials Research*[J], 2021, 36(3): 689
- [3] Smokovych I, Scheffler M, Li S B *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2020, 22(4): 1901224
- [4] Guleryuz Hasan, Cimenoglu Huseyin. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 472(1-2): 241
- [5] Cheng J, Feng Y X, Tan J R *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 208(1-3): 222
- [6] Yu Jiadou(于家斗), Qi Daheng(齐大衡). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 1985, 14(1): 46
- [7] Kubatík T, Jáglová M, Kalabisová E *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(18): 5493
- [8] Alam Z, Das D K. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(6): 1405
- [9] Das D K, Alam Z. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(6): 3406
- [10] Zhang Leitao(张蕾涛), Liu Dexin(刘德鑫), Zhang Weiqiang(张伟樯) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J], 2020, 49(8): 97
- [11] Xiao Lianghong, Huang Shunqi, Wang Yu *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2022, 31(1): 534
- [12] Moskalewicz T, Smeacetto F, Cempura G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(21-22): 3509
- [13] Chen Lijia, Wang Xiangzhao, Ji Yaotang *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 477: 130294
- [14] Atta S, NarendraKumar U, Kumar K V A N P S *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2023, 32(22): 9979
- [15] Wu Jiaojiao, Cheng Yuxian, Shen Mingli *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 207: 110575
- [16] Xiao Zunqi, Tan Fatang, Wang Wei *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 325
- [17] Yan Gaosheng, Bai Zhiwen, Wu Yihan *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 225: 111622
- [18] Yu Fang, Gu Dongguang, Zheng Yifeng *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 729: 453
- [19] Wang X H, Zhou Y C. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2002, 12(9): 2781
- [20] Chen Hongfei, Hu Biao, Wang Jingwen *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 465: 129610
- [21] Sun Xuxuan(孙旭轩), Chen Hongfei(陈宏飞), Yang Guang(杨光) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2017, 32(12): 1269
- [22] Zhao Zhuoling(赵卓玲), Feng Xiaoming(冯小明), Ai Taotao(艾桃桃). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*[J], 2011, 30(1): 65
- [23] Du Shanwen(杜陕文), Zhang Yansheng(张延生). *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2004, 28(1): 277
- [24] Matson D W, Sharma S K, Philpotts J A. *Journal of Non-crystalline Solids*[J], 1983, 58(2-3): 323
- [25] McMillan Paul. *American Mineralogist*[J], 1984, 69(7-8): 622
- [26] De Bonfils J, Peugeot S, Panczer G *et al. Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2010, 356(6-8): 388
- [27] Manara D, Grandjean A, Neuville D R. *American Mineralogist*[J], 2009, 94(5-6): 777
- [28] Furukawa T, White W B. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1981, 64(8): 443
- [29] Li Hong, Su Yali, Li Liyu *et al. Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2001, 292(1-3): 167
- [30] Gasharova B, Mihailova B, Konstantinov L. *European Journal of Mineralogy*[J], 1997, 9: 935
- [31] Song Mun Seon, Vijayarangamuthu Kalimuthu, Han

- EunJi *et al.* *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2016, 33(8): 2392
- [32] Moseenkov S I, Kuznetsov V L, Zolotarev N A *et al.* *Materials*[J], 2023, 16(3): 1112
- [33] Liu Guangming(刘光明), Li Meishuan(李美栓), Zhou Yanchun(周延春) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2002, 16(3): 263

High-Temperature Antioxidation Protection and Mechanism of Ti_3AlC_2 -Glass-Ceramic Coating on Titanium Alloy

Yuan Haojie, Tian Xin, Liu Ying

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to enhance the high-temperature antioxidation protection effect provided by glass coating on titanium alloy, Ti_3AlC_2 reinforcing phase was introduced into pure glass coating slurry by ball milling method, the slurry was scraped onto the surface of TC4 alloys, and the antioxidant test was conducted. The results show that when 5% (wt%) Ti_3AlC_2 (TAC5 coating) is added, the thickness of α -contamination layer of the TC4 alloy substrate is minimized, measuring approximately 65.78 μm . In comparison to the pure glass coating under similar test condition, the thickness of α -contamination layer of the TAC5 coating is reduced by about one quarter. The Gibbs free energy of the reaction of Ti_3AlC_2 with O_2 from 1100 K to 1300 K is negative. Combined with BSE, XRD, Raman and TG tests, the results show that Ti_3AlC_2 reacts with the oxygen infiltrated into the coating to preferentially generate Al_2O_3 and TiO_2 , which reduces the contact between the substrate and the oxygen and improves the high-temperature antioxidation protection of the coating. In the meantime, the surface and interior of the coating develop micropores due to the CO_2 gas produced by the oxidation of Ti_3AlC_2 .

Key words: titanium alloy; glass-ceramic coating; antioxidation; Ti_3AlC_2

Corresponding author: Tian Xin, Ph. D., College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, E-mail: tianxin.990@scu.edu.cn