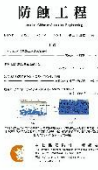




防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.202003_34(1).0001

Ti-6Al-4V 熱浸鋁及其高溫腐蝕特性 The hot-dip Aluminizing of Ti-6Al-4V and its High-temperature Corrosion Characteristics

藍威勝¹、王朝正*¹

Wei-Sheng Lan¹, Chaur-Jeng Wang*¹

中文摘要

本研究使用 Ti-6Al-4V(Ti64)於 720°C~820°C熱浸純鋁，探討熱浸機制及熱浸鋁塗層對 Ti64 高溫腐蝕之作用。結果顯示，熱浸鍍之 TiAl₃ 層厚度不隨熱浸溫度與時間而有顯著變化。由於鈦與液態鋁形成 TiAl₃ 後體積大幅縮小，因此 TiAl₃ 層中的 TiAl₃ 顆粒(晶粒)均為 Al 所包覆。當熱浸後之 Ti64 再升溫到高於鋁熔點以上，晶粒間 Al_(l)快速沿晶與 Ti64 底材反應，再因體積收縮而使鋁化層呈現多孔之形貌。此多孔鋁化層之形貌於單純高溫氧化環境，因 TiAl₃ 有很好的抗氧化性，雖然是孔洞形貌，但仍僅有少量的氧化增重。但在 Na₂SO₄-V₂O₅ 熱腐蝕，熔融腐蝕鹽沿孔洞滲入，快速破壞鋁化層侵蝕合金底材。若 Ti64 熱浸鋁後先於鋁熔點溫度以下持溫擴散，較緩慢的固體擴散以及較小的體積收縮，可以獲得較緻密的 TiAl₃ 層，大幅提升 Ti64 的抗熱腐蝕性。

關鍵詞：熱浸鍍鋁、鈦合金、高溫氧化、Na₂SO₄-V₂O₅ 熱腐蝕。

Abstract

In this study, Ti-6Al-4V (Ti64) was hot-dip pure aluminum at 720°C~820 °C to explore the hot-dip mechanism and the effect of hot-dip aluminum coating on hot corrosion. The results show that the thickness of the TiAl₃ layer did not change significantly with the hot-dip temperature and time. Since the volume of TiAl₃ formed by titanium and liquid aluminum is greatly reduced, the TiAl₃ particles (grains) in the TiAl₃ layer are covered by Al. When the Ti64 after hot dipping heats up to above the melting point of aluminum, the Al_(l) rapidly reacts along the grain with the Ti64 substrate, and the aluminized layer appears porous due to volume shrinkage. The morphology of this porous aluminized layer is a simple high-temperature oxidation environment. Although TiAl₃ forms with a porous morphology, there is still only a small amount of oxidation weight gain, since TiAl₃ has good oxidation resistance.

收到日期：108 年 10 月 21 日

修訂日期：109 年 01 月 16 日

接受日期：109 年 02 月 25 日

¹ 國立台灣科技大學機械工程系

¹ Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

*聯絡作者：cjwang@mail.ntust.edu.tw

However, in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ hot corrosion, molten salt penetrates along the pores, which leads to a rapid destruction of the aluminized layer and corrosion of the alloy substrate. If Ti64 is hot-dip aluminum and then diffuses below the melting point of aluminum, the coating has a slower solid diffusion and smaller volume shrinkage, which leads to a more compact TiAl_3 layer and an improvement of thermal corrosion resistance of Ti64.

Keywords: Hot Dip Aluminum; Ti-6Al-4V; High-temperature Oxidation; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ Hot corrosion.

1. 前言

鈦合金具有重量輕、比强度高與高溫強度高等特性，經常被作為航太工業的材料首選。韌性高、優良抗腐蝕性與生物相容性等特性，使鈦合金被廣泛應用在日常、石化和生醫工業^[1, 2]。其中航太工業因為新興能源、材料技術不斷被研究與發表，日新月異地優化。今昔相比，引擎於相同溫度下可產生更多的動力。選用更輕盈且足夠強韌的材料，將降低航空能源耗費；選用更耐高溫、耐腐蝕的材料將提升引擎的運轉溫度及壽命^[1, 3]。鈦合金雖具備眾多優點，但其溶氧性高，使其於高溫環境之抗氧化表現不佳^[1]，若要運用在高溫渦輪葉片、壓縮機引擎等環境，將會遇到許多難題。

鈦合金應用於高溫環境除了溫度和氧氣，尚有許多變數需要被納入考量，熱腐蝕就是一個例子。熱腐蝕常被發現於各種工業環境如燃氣輪機、燃煤火力發電設備、垃圾焚化廠等^[4]。航空渦輪引擎工作溫度為 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ ^[5]，燃燒時經常伴隨氧化鈮和硫酸鈉等燃燒產物的產生，燃燒產物以飛灰、鹽類的形式沉積於材料上並產生低熔點的共晶相，液態的共晶鹽潤濕於材料表面，阻絕其與氧的接觸，隨後產生嚴重的腐蝕^[6]。

表面鋁化處理，是一種將純鋁或鋁化物披覆於工件表面之工藝，披覆鋁在高溫環境會形成緻密氧化膜之特性，藉此常被用於提升材料耐高溫或耐蝕性。鋁化常用種類有熔射鋁、滲鋁^[7]、冷/熱噴塗^[8, 9]和熱浸鍍鋁，其中熱浸鍍鋁工法不但操作簡單、省時且低花費，適合應用於大量生產^[10]。

綜上，材料於航空工業應用時，不只需考慮

高溫氧化造成的影響，還得注意重油燃燒後生成的熱腐蝕環境。因此本研究以結合 Ti-6Al-4V (Ti64) 合金優良之物理及高溫機械性質，希望藉由鋁鍍層的高溫防護性能打破傳統觀念束縛，擴大 Ti64 合金於高溫之應用範圍，以達更遠大的經濟效益。

2. 實驗方法

本實驗以放電線切割將商用 Ti64 合金板裁切為 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2.4 \text{ mm}$ 之試片，於試片上緣處鑽削一通孔。使用砂紙研磨試片表面，完成後以清水、丙酮、酒精接續沖洗試片後烘乾備用。試片表面於熱浸鍍鋁前須經過一連串化學處理，於 10 wt.% 氫氧化鈉水溶液中超音波震洗以去除有機油脂，於丙酮中超音波震洗去除殘留鹼液和油汙，於 5 vol.% 氫氟酸 + 10 vol.% 硝酸水溶液中浸泡數秒以去除表面雜質、氧化皮膜，於丙酮中超音波震洗去除殘留酸液，後以清水、酒精沖洗並烘乾備用，即可依所設定之溫度、時間及 1 cm/s 之抽離速度進行熱浸鍍鋁。

經過表面積量測與電子式微量天秤測得初始重量後，試片被置於電熱平台上，以目標溫度 350°C 進行預熱，利用筆刷將 20% Na_2SO_4 + 80% V_2O_5 水溶液反覆沾抹至受熱的試片，塗抹後水分因短時間高溫而蒸發，留下混合鹽顆粒黏著於表面，稍微冷卻後即可秤重紀錄，重複此過程直至試片正反兩面披覆 6 mg/cm^2 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合鹽。

本實驗流程如圖 1 所示，先以不同時間和溫度為參數，對 Ti64 裸材(Ti64-B)進行熱浸鍍鋁，依據結果呈現之外鋁層厚度和鋁化層厚度，找出

Ti64 於熱浸鋁之最佳參數，最佳參數將被用以製備後續熱浸鋁實驗試片(Ti64-HD)。另一類試片為將 Ti64-HD 靜置於高溫空氣爐中進行 600°C 為時 24 小時之退火擴散，將其稱為 Ti64-HD-AD。Ti64-B、Ti64-HD 和 Ti64-HD-AD 置於含蓋氧化鋁坩堝中，並固定在船型坩堝上，進行 750°C 為時 1~16 小時之高溫氧化和熱腐蝕，並於試驗前後紀錄試片之重量。以樹脂與硬化劑將試驗之試片冷鑲埋，後續對欲觀察之位置進行研磨與拋光，即可進行後續之截面觀察。用光學顯微鏡及簡易的量測軟體進行金相拍攝與量測，量測方式為間隔 1 mm 以上之位置取樣 10 次並將其平均。以電子顯微鏡及所附之 EDS 對試片表面及截面微觀結構進行拍攝與成分分析。

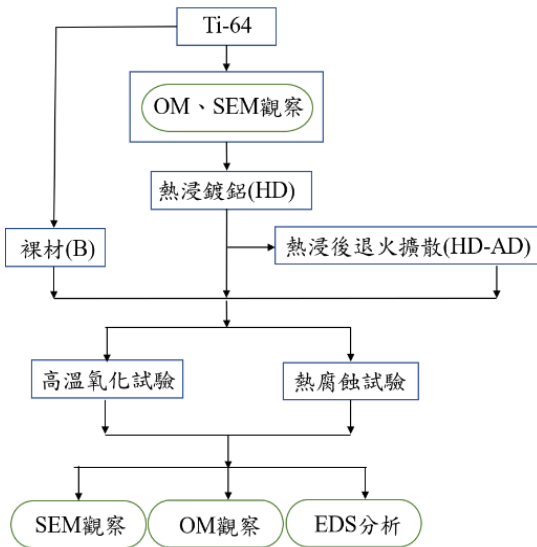


圖 1 本研究實驗流程圖。
Figure 1 Experimental flowchart in this study.

3. 實驗結果與討論

3.1 熱浸鋁層微觀分析

圖 2 為鈦-鋁相圖，在富鋁側之介金屬相 TiAl₃ 為鈦-鋁交互擴散之首要生成相，亦是主要生成相 [11~14]。圖 3 為依不同時間和溫度參數將 Ti64 熱浸鋁，並對其截面進行觀察，結果顯示 Ti64 表面包覆著厚度為 5~25 μm 的外鋁層，且底

材流失量隨溫度和時間增加，和圖 4 所示；然而介於鈦鋁之間的 TiAl₃ 相卻不隨時間、溫度而有顯著變化，如圖 5 所示。

以特殊製具固定 Ti64 試片，於熱浸時間終了時，將 Ti64 試片及其環境熔融鋁液一同自鋁湯中撈起，空冷並製成試片。於臨近 TiAl₃ 層的鋁中可觀察到分離的 TiAl₃ 顆粒，如圖 6 所示，且愈靠近 TiAl₃ 層的鋁被檢測出愈高的鈦含量。

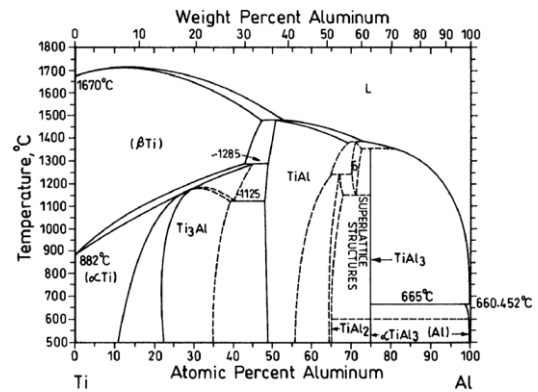


圖 2 鈦-鋁相圖^[11]。
Figure 2 Phase diagram of Ti-Al [11].

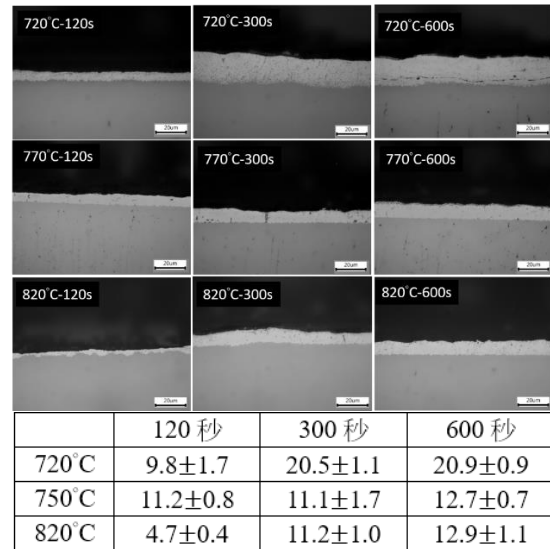


圖 3 Ti64 經不同溫度和時間熱浸鋁之截面及其厚度。
Figure 3 The cross-section and thickness of Ti64 after hot-dip aluminum at varied temperature and time.

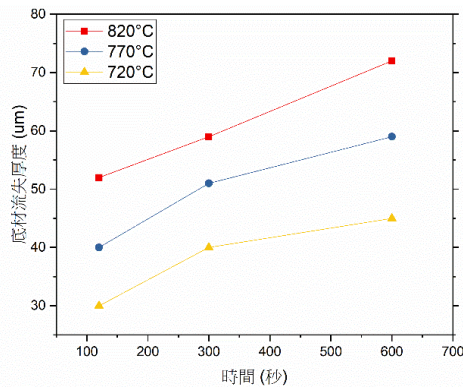


圖 4 Ti64 於不同溫度熱浸鍍鋁之底材流失厚度(雙邊)。
Figure 4 The loss thickness of Ti64 after hot-dip aluminum at varied temperature.

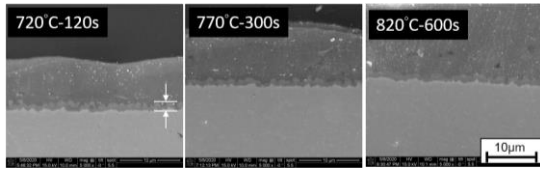
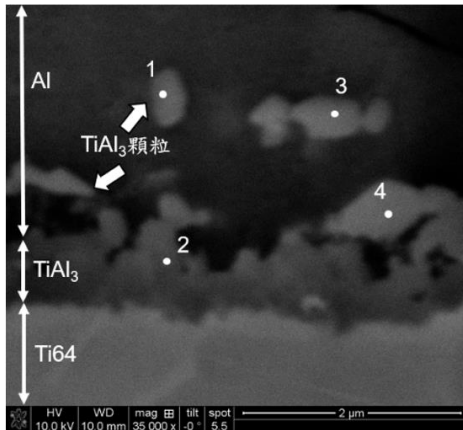


圖 5 Ti64 經不同溫度和時間熱浸鍍鋁之介金屬層。
Figure 5 The intermetallic of Ti64 after hot-dip aluminum at varied temperature and time parameter.



	Ti	Al
1	6.87	93.13
2	27.23	72.77
3	13.98	86.02
4	22.98	77.02

圖 6 TiAl₃ 經 720°C - 300 秒熱浸鍍鋁之擴散形貌與 EDS 成分分析(at%)。
Figure 6 The diffusion morphology and EDS component analysis of Ti64 after hot-dip aluminum at 720°C - 300 s. (at%).

3.2 熱浸機制

Ti64 浸入熔融鋁湯前，試片表面因受高溫而發生局部氧化。局部氧化部位浸入熔融鋁湯後，依氧化膜厚度，而需不同的時間來被液態鋁漸漸溶解掉，最終還原成新鮮的 Ti64 表面。未氧化部位浸入熔融鋁湯後，因濃度梯度之差異，隨即開始鈦/鋁之擴散反應，於 Ti64/液態鋁介面形成 TiAl₃，如圖 7(a)所示。

如圖 2 之鈦-鋁相圖所示，TiAl₃ 相熔點高達 1340°C，且相成分分佈狹窄，極低的濃度梯度，此類計量型(stoichiometry)化合物介於兩個材料之間，將使兩端難以依靠體擴散(volume diffusion)之方式傳遞原子，成為很好的擴散阻礙層，因此 TiAl₃ 介金屬層之厚度成長緩慢。Mirjalili 等人的研究中^[15]也提到，鈦和鋁原子大部分是藉由 TiAl₃ 相中的晶界進行交互擴散。經計算得知， $Ti_{(s)} + 3Al_{(l)} \rightarrow TiAl_3$ 反應過程將產生 15.81% 之莫耳體積收縮率，將使得 TiAl₃ 的形成和成長對底材表層 TiAl₃ 晶界產生張應力^[16]及空隙，熔融鋁得以液態金屬腐蝕(liquid metal corrosion)之方式沿 TiAl₃ 晶界快速滲入，持續與 Ti64 底材反應。兩種機制加乘作用，使 TiAl₃ 層產生如圖 6 和圖 7(b)的不規則形貌。雖然 TiAl₃ 為計量型化合物，於近熔融鋁側仍因晶粒間為熔融鋁而局部地溶解或脫落，導致 TiAl₃ 以顆粒狀形貌飄散至鋁湯之中，如圖 7(c)和(d)所示。

在 Ti64 底材側，當 TiAl₃ 顆粒脫落而使 TiAl₃ 層減薄，液態鋁與 Ti64 底材接觸更容易，反應將會加速。鋁在鈦-鋁介金屬相中的擴散速率為鈦之數倍^[17]，促使 TiAl₃ 於 TiAl₃/Ti64 界面成核並持續往 Ti64 底材方向成長^[15]。成長之 TiAl₃ 雖減緩了液態鋁/Ti64 反應速率，但同時也進入體積收縮→晶界遭受滲透→局部溶解和脫落之循環。綜合以上觀察與機制之討論，整理 Ti64 熱浸鍍鋁之機制如圖 7(a)-(d)所示。Ti64 最後於抽離鋁湯

時，鬆散之 $TiAl_3$ 顆粒脫落，呈現如圖 5 所見 $TiAl_3$ 厚度不隨熱浸時間、溫度而改變之現象，其中 $TiAl_3$ 以顆粒(晶粒)存在，晶間皆為鋁所包覆。

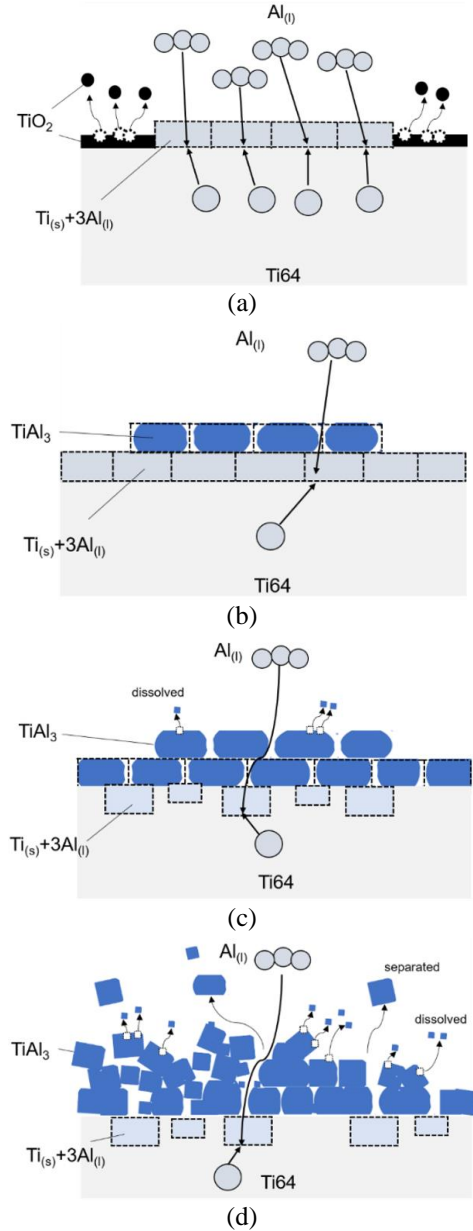


圖 7 Ti64 熱浸鍍鋁反應流程圖。(a) 局部氧化與 $Ti_{(s)}/Al_{(l)}$ 反應。(b) $TiAl_3$ 體積收縮和 $Al_{(l)}$ 沿晶滲入。(c) $TiAl_3$ 成長產生大量空隙。(d) 部分 $TiAl_3$ 顆粒由脫落至 $Al_{(l)}$ 。

Figure 7 The flow chart of Ti64 while hot-dip reaction (a) partial oxidation and $Ti_{(s)}/Al_{(l)}$ reaction. (b) Volume shrinkage of $TiAl_3$ and $Al_{(l)}$ penetrate along grain boundary. (c) Lots of defect are produced while $TiAl_3$ growing up. (d) Piece of $TiAl_3$ be separate and be surrounded by $Al_{(l)}$.

3.3 鍍層擴散處理

根據文獻^[18]，Ti64 外表披覆厚度約為 30 μm 純鋁層，經溫度為 600°C - 30 小時之熱處理後，外鋁層會全部相變為 $TiAl_3$ 。依此，本研究將 Ti64-HD，於高溫爐中分別進行 600°C 和 750°C 之退火擴散(annealing diffusion)試驗，探討鋁塗層穩定化的效用。

Ti64-HD 於 600°C 時外鋁層未熔融且 $TiAl_3$ 為固態，鋁原子只能藉由 $TiAl_3$ 層之晶界向 Ti64 底材擴散，於 $TiAl_3/Ti64$ 界面處生成 $TiAl_3$ ，直至外鋁層的鋁完全反應殆盡，約耗時 24 小時。根據計算得 $Ti_{(s)} + 3Al_{(s)} \rightarrow TiAl_3$ 反應過程將產生 7.22% 之莫耳體積收縮率，但因為 Ti64 表面的 $TiAl_3$ 厚度成長，減緩反應速率且固體擴散速度緩慢，因此 $TiAl_3$ 晶粒生成後有充分的時間調整位置，最後形成如圖 8 所示之單一且較為緻密的 $TiAl_3$ 層。綜合以上之推論，反應機制整理如圖 9。

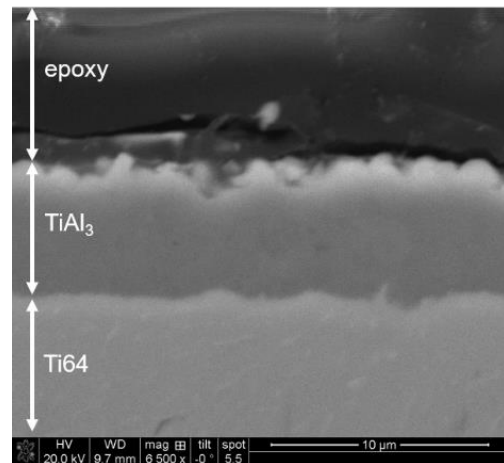


圖 8 Ti64 熱浸鍍鋁經 600°C - 24 小時擴散之截面形貌。

Figure 8 The cross section morphology of Ti64 after hot-dip aluminum and subsequent diffusion at 600°C - 24 h.

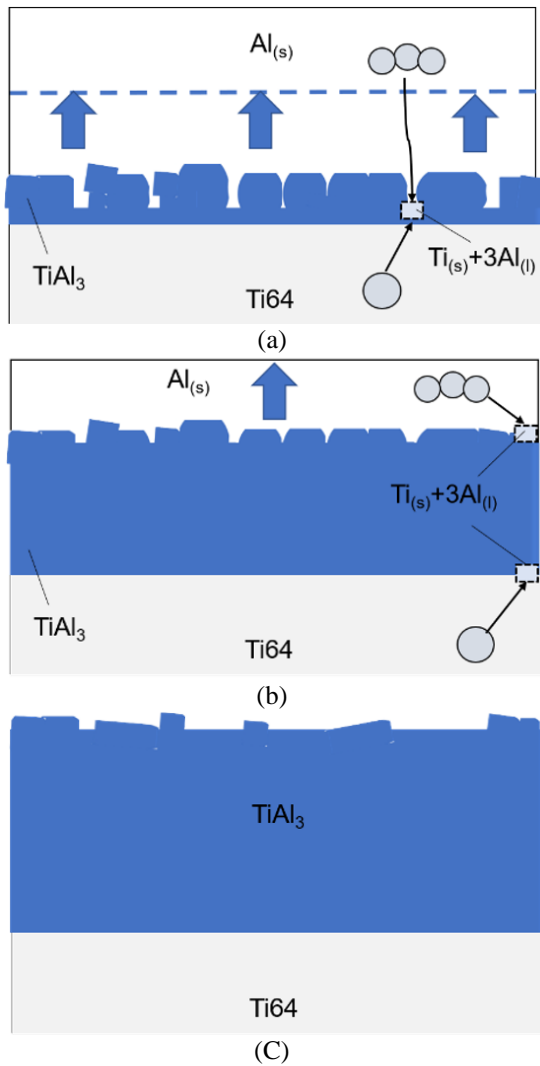


圖 9 Ti64 熱浸鍍鋁經 600°C 擴散之反應流程圖 (a) $Ti_{(s)}/Al_{(s)}$ 反應，(b) $Al_{(s)}$ 逐漸消耗， $TiAl_3$ 顆粒依序堆疊，(c) 較緻密 $TiAl_3$ 層。

Figure 9 The flow chart of hot-dip aluminum Ti64 diffusion reaction at 600°C (a) $Ti_{(s)}/Al_{(s)}$ reaction. (b) $TiAl_3$ particles stack in order while $Al_{(s)}$ be consumed gradually. (c) More compact $TiAl_3$ layer.

若 Ti64-HD 於 750°C 鍍層進行擴散，此時 $TiAl_3$ 未熔融但鋁已熔解，其特性與圖 7 所示之熱浸機制近乎相同。外鋁層重新熔融並隨即與 Ti64 反應形成 $TiAl_3$ ，大量 $TiAl_3$ 收縮產生如圖 10 所示之分離顆粒，鬆散地堆疊於有限液態鋁液中， $TiAl_3$ 顆粒間的空隙供液態鋁流動，使鈦/鋁可大量且快速地反應。當液態鋁即將耗盡，殘留之鋁

液失去流動性，僅能藉由毛細現象往 Ti64 滲透，或就地稀釋於周遭的 $TiAl_3$ 晶界，並在 $TiAl_3$ 粒間留下收縮孔洞，如圖 11(a) 所示。比較圖 11(a) 和圖 11(b) 可以發現較長時間的試片外側 $TiAl_3$ 層原本之殘留鋁量完全反應後產生之收縮孔洞較明顯。綜合以上之推論，反應機制整理如圖 12。

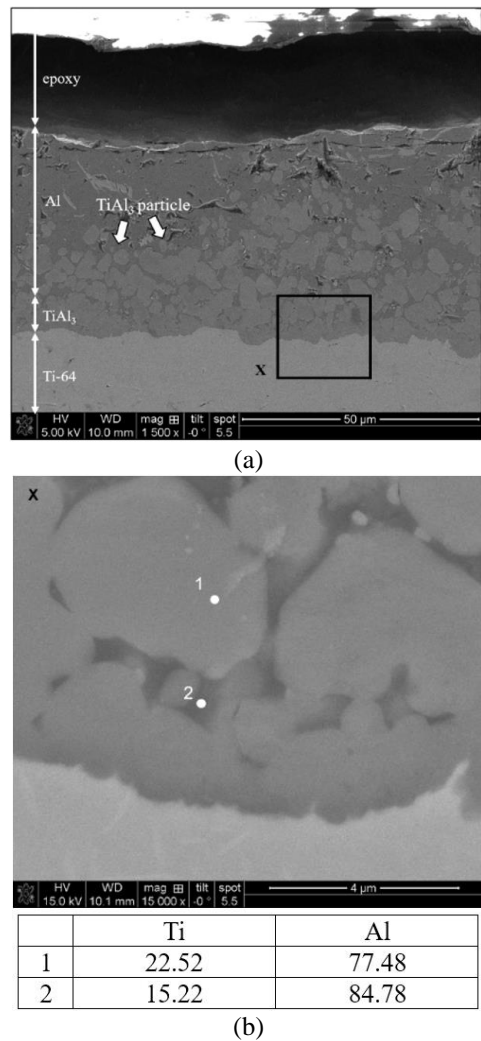
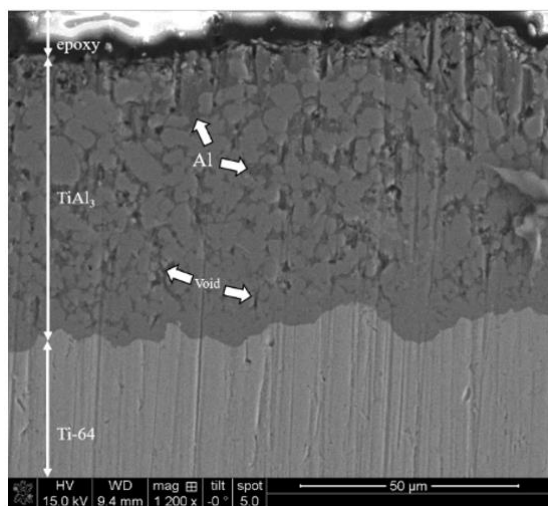
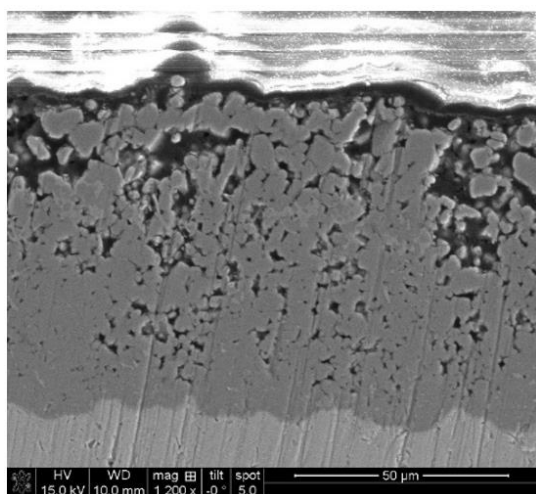


圖 10 Ti64 熱浸鍍鋁經 750°C - 30 分鐘擴散之 (a) 截面形貌 (b) 界面處形貌與 EDS 成分分析(at%)。

Figure 10 (a) The cross section morphology (b) The interface morphology and EDS component analysis of hot-dip aluminum Ti64 after diffuse at 750°C - 30min.



(a)



(b)

圖 11 Ti64-HD 經(a) 750°C - 45 分鐘 (b) 750°C - 1 小時擴散之截面微觀形貌。
Figure 11 The interface morphology of hot-dip aluminum Ti64 after diffuse at (a) 750°C - 45min (b) 750°C - 1 h.

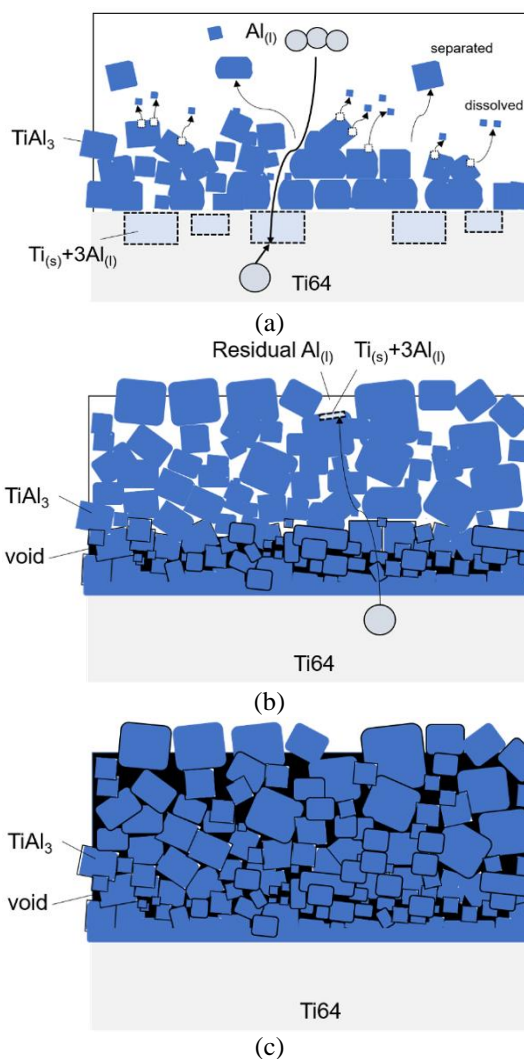


圖 12 Ti64 熱浸鍍鋁經 750°C 擴散之反應流程圖 (a) $Ti_{(s)}/Al_{(l)}$ 反應, (b) $Al_{(l)}$ 逐漸消耗, $TiAl_3$ 顆粒無序堆疊, (c) $TiAl_3$ 層充滿孔洞。

Figure 12 The flow chart of hot-dip aluminum Ti64 diffusion reaction at 750°C (a) $Ti_{(s)}/Al_{(l)}$ reaction. (b) $TiAl_3$ particles disorderly arrangement while $Al_{(s)}$ be consumed gradually. (c) $TiAl_3$ layer with a lot of voids.

3.4 高溫氧化與熱腐蝕機制

Ti64-HD 經過 750°C - 16 小時之高溫氧化試驗, 重量變化如圖 13 所示。截面金相如圖 14 所示, 相似於圖 11(b) 在 750°C 的擴散處理形貌, $TiAl_3$ 內存在大量孔洞。高溫氧化機制如第 3.3 節之討論, 於 750°C 高溫環境, Ti64 熱浸鍍層因高溫而融化成有限量之液態薄膜, 潤濕於 $TiAl_3$ 層

表面與體積收縮的 $TiAl_3$ 顆粒間隙，使 $TiAl_3$ 彼此間的結合較弱，液態鋁藉此順利地與 $Ti64$ 反應而耗盡，體積快速收縮後於 $TiAl_3$ 顆粒間留下孔洞。上述高溫氧化試驗結果，如圖 14 所見截面觀察中雖呈現大量孔洞，使型態看似嚴重，但由於鋁和 $TiAl_3$ 都具有優異的抗氧化性能，使試驗結果呈現如圖 13 所示很低的氧化增重。

$Ti64-B$ 和 $Ti64-HD$ 經過 $750^\circ C - 16$ 小時之熱腐蝕試驗，增重變化如圖 13 所示。顯示 $Ti64-HD$ 之腐蝕增重程度較僅低於 $Ti64-B$ ，即說明了熱浸鋁鍍層對 $Ti64$ 於 $750^\circ C$ 之熱腐蝕並沒有改善的作用。 $Ti64-HD$ 經熱腐蝕 30 分鐘後，觀察其截面如圖 15 所示，鬆散且不具保護性的氧化鋁覆蓋在外表，純鋁鍍層轉變為 $TiAl_3$ 層，並在 $TiAl_3$ 顆粒之間發現大量缺陷以及 Na 、 O 元素。 $Ti64-HD$ 經熱腐蝕 9 小時後，其截面如圖 16 所示，外表為大量的 TiO_2 與 Al_2O_3 多層結構，因為鬆散無法阻止腐蝕侵蝕。氧化層中檢測出了鈉的反應，顯示已經有硫元素滲透到了氧化層/ $Ti64$ 介面。局部區域之 $TiAl_3$ 已經消失，造成底材受到嚴重地侵蝕和氧化。

$Ti64-HD$ 於熱腐蝕試驗中，鈦/液態鋁交互擴散自生大量孔洞，使得腐蝕元素可藉由這些捷徑 (easy path) 穿過外側 $TiAl_3$ 層，攻擊內側 $TiAl_3$ 層之晶粒和 $Ti64$ 底材，30 分鐘後即呈現如圖 15 所示之腐蝕形貌。孔洞內部的氧、鈉反應意味著鋁鍍層之保護性於熱腐蝕試驗初期就嚴重地降低，造成 $Ti64-HD$ 腐蝕增重僅略低於 $Ti64-B$ 。綜合以上推論之熱腐蝕反應機制整理如圖 17 所示。

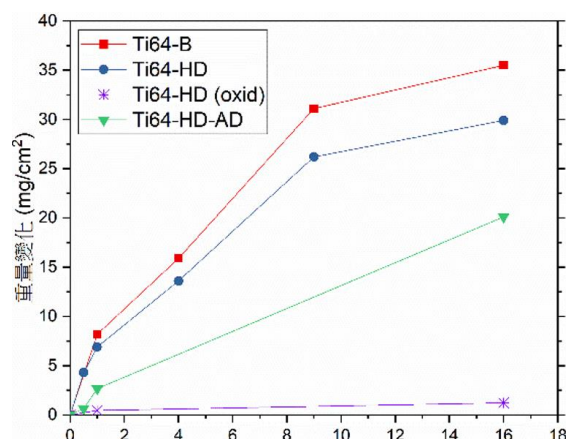


圖 13 $Ti64$ 裸材、 $Ti64$ 熱浸鍍鋁和 $Ti64$ 熱浸鍍鋁後退火擴散試片於 $750^\circ C$ 高溫氧化/腐蝕之增重-時間關係圖。

Figure 13 The high temperature oxidation/corrosion weight gain-time chart of $Ti64$, hot-dip aluminum $Ti64$ and hot-dip aluminum with subsequent diffusion $Ti64$, conducting at $750^\circ C$.

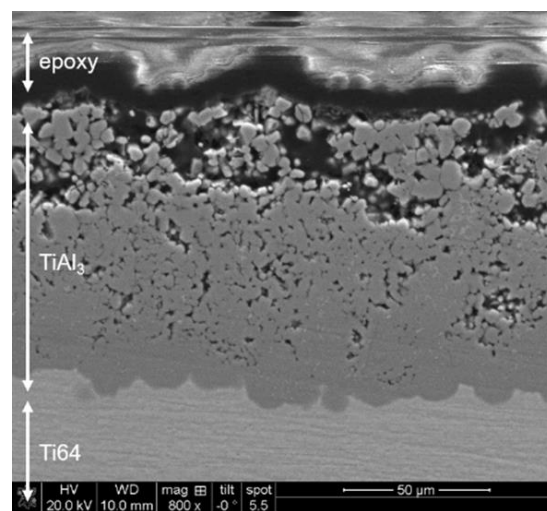
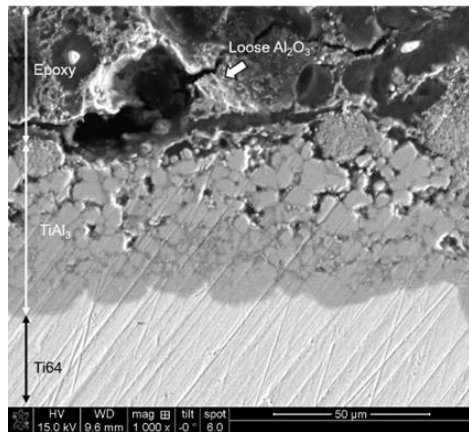
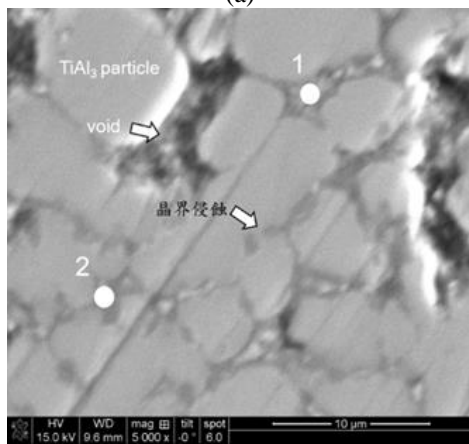


圖 14 $Ti64$ 熱浸鍍鋁經 $750^\circ C - 16$ 小時氧化之試片截面形貌。

Figure 14 The cross section morphology of hot-dip aluminum $Ti64$ after oxidation at $750^\circ C - 16$ h.



(a)

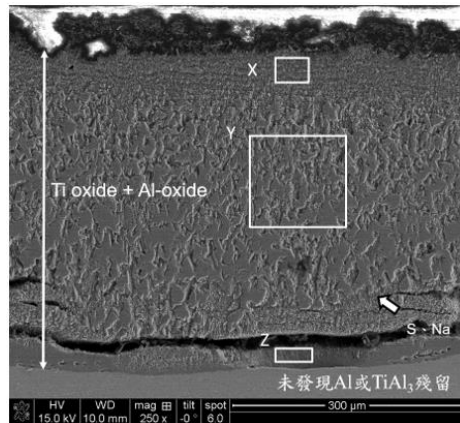


	Ti	Al	O	V	Na
1	17.81	17.02	59.86	4.58	0.74
2	10.34	37.11	50.49	1.54	0.51

(b)

圖 15 Ti64 熱浸鋁經 750°C - 30 分鐘熱腐蝕之(a) 截面形貌 (b) TiAl₃ 層之形貌與 EDS 成分分析(at%)。

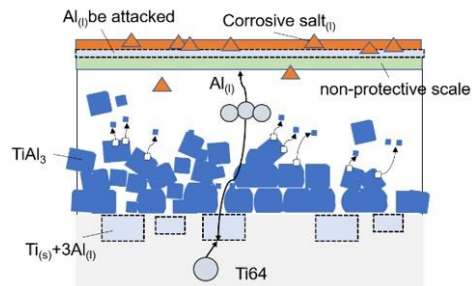
Figure 15 (a)The cross section morphology (b) The TiAl₃ layer morphology and EDS component analysis of hot-dip aluminum Ti64 after corrosion at 750°C - 30 min.



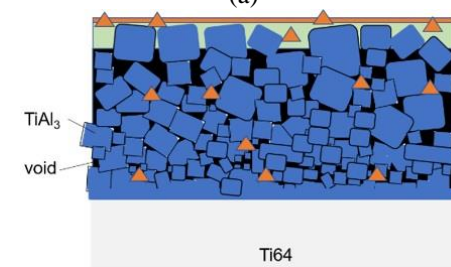
	Ti	Al	O	V	Na	S
X	34.78	6.33	56.92	1.30	0.67	-
Y	39.04	1.19	48.58	3.82	5.20	2.18
Z	26.56	-	71.49	1.95	--	-

圖 16 Ti64 熱浸鋁經 750°C - 16 小時氧化之試片截面形貌。

Figure 16 The cross section morphology of hot-dip aluminum Ti64 after oxidation at 750 °C - 16 h.



(a)



(b)

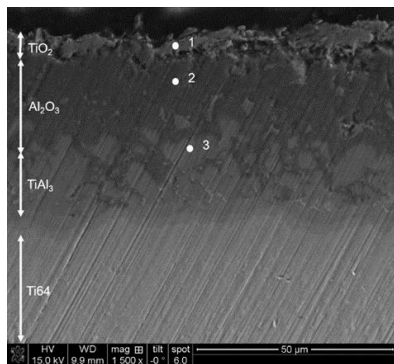
圖 17 Ti64 熱浸鋁於 750°C熱腐蝕之反應流程圖(a) Al₍₀₎同時與底材和腐蝕鹽反應，產生充滿孔洞地 TiAl₃ 層和不具保護性之皮膜，(b) Al₍₀₎耗盡並留下大量孔洞，腐蝕鹽滲入 TiAl₃ 內部。

Figure 17 The flow chart of hot-dip aluminum Ti64 corrosion reaction at 750 °C (a) Al₍₀₎ simultaneously react with substrate and corrosive salt, produced porous TiAl₃ layer and non-protective scale. (b) Al₍₀₎ is exhausted and a lots of pores are left, and the corrosion salt penetrates into TiAl₃.

3.5 穩定擴散後之熱腐蝕

據第 3.4 節所描述，Ti64-HD 之鋁塗層於試驗初期的快速擴散造成收縮孔洞，藉此，腐蝕鹽得以大肆侵略 TiAl₃ 與 Ti64，使 Ti64-HD 之熱腐蝕防護性效果不如預期。若熱浸鍍鋁完，如第 3.3 節，先於適當的溫度(低於 660°C)進行退火擴散，使純鋁層於未受外界干擾之情況下，轉變為不具孔洞缺陷之 TiAl₃ 層，預期將能夠應付熱腐蝕之攻擊。因此以 Ti64-HD-AD 進行 750°C - 16 小時之熱腐蝕試驗。試驗結果如圖 13 所示，Ti64-HD-AD 於熱腐蝕環境之抗蝕性明顯優於 Ti64-HD。Ti64-HD-AD 經 16 小時熱腐蝕之截面微觀結構如圖 18 所示，於表面生成 TiO₂ 及 Al₂O₃ 氧化膜，且尚有較緻密之 TiAl₃ 層存在，保護 Ti64 底材未受侵蝕和氧化。

綜上以上推論，熱腐蝕反應機制整理如圖 19 所示，對 Ti64-HD 進行低於鋁熔點之退火擴散，使其外鋁層緩慢與 Ti64 底材反應形成緻密 TiAl₃ 層。於沒有缺陷的情況下，TiAl₃ 展現其高熔點、計量型和高抗蝕能力之特性，提供 Ti64 底材保護，大幅減少腐蝕增重。



	Ti	Al	O	V	Na
1	27.94	1.58	70.48	-	-
2	2.50	33.10	62.71	1.22	0.48
3	26.18	72.82	-	1.00	-

圖 18 Ti64 熱浸鍍鋁經 600°C 擴散 24 小時後進行 750°C - 16 小時熱腐蝕之截面形貌與成分分析(at%)。

Figure 18 The cross section morphology and EDS component analysis of hot-dip aluminum Ti64 after diffusion at 600°C - 24h and corrosion at 750°C - 16 h.

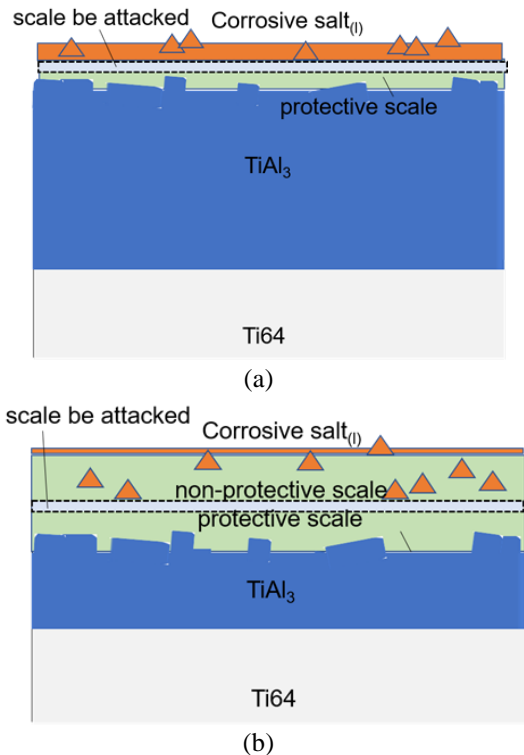


圖 19 Ti64 熱浸鍍鋁經 600°C 擴散 24 小時後，進行 750°C 熱腐蝕之反應機制流程圖(a) 較緻密之 TiAl₃ 層與腐蝕鹽反應，產生保護性皮膜，(b) TiAl₃ 被消耗，而 Ti64 底材受到保護。

Figure 19 The flow chart of hot-dip aluminum Ti64 after diffusion at 600°C - 24 h and corrosion reaction at 750°C. (a) more compact TiAl₃ layer react with corrosive salt, and produce protective scale. (b) Ti64 substrate is protected by TiAl₃ consuming.

4. 結論

1. 熱浸鋁過程中 Ti 與 Al 形成 TiAl₃，莫耳體積大幅收縮，導致 TiAl₃ 晶粒間充滿熔融鋁，使顆粒狀 TiAl₃ 不斷地從 TiAl₃ 層飄散至熔融鋁湯，造成表面 TiAl₃ 不隨溫度與時間而發生顯著變化的現象。
2. 若經熱浸的 Ti64 再度升溫到高於鋁之熔點，因快速地體積收縮，且液態鋁快速沿晶與 Ti64 底材反應，使生成充滿孔洞之 TiAl₃ 層。此狀態於熱腐蝕環境中將被腐蝕熔鹽快速滲透，使熱浸鋁塗層保護性大幅降低。
3. 於熱腐蝕試驗前，對 Ti64-HD 進行低於鋁熔

點溫度之擴散處理，使之形成較緻密的 $TiAl_3$ 層，有助於防止腐蝕源之侵蝕，增加合金抗蝕能力。

參考文獻

- [1] C. Leyens, and M. Peters, in: Titanium and Titanium Alloys-Fundamentals and Applications (WILEY-VCH, Germany, 2003) p. 78.
- [2] "Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications", I. Gurrappa, Materials Characterization, 51 (2003) pp. 131-139.
- [3] "Making Lighter Aircraft Engines with Titanium Aluminide Blades", T. Mitsuhiro and K. Masashi, IHI Engineering Review, 47 (2014) pp.1.
- [4] "Hot corrosion in gas turbine components", Eliaz, N, G. Shemesh, and R. M. Latanision, Engineering Failure Analysis, 9 (2002) pp. 31-43.
- [5] Lai, George Y, in: High-temperature corrosion and materials applications. (ASM international, OH, USA, 2007).
- [6] 陳海誠，「鐵鎳合金於氯化鹽環境之高溫腐蝕機制」，國立臺灣科技大學機械所碩士論文，2002。
- [7] "Microstructure of diffusion aluminide coatings on Ti-base alloy IMI-834 and their cyclic oxidation behavior at 650 °C", D. K. Das and S. P. Trivedi, Materials Science and Engineering A, 367 (2004) pp. 225-233.
- [8] "Improved oxidation resistance of Ti with a thermal sprayed $Ti_3Al(O)-Al_2O_3$ composite coating", Z. W. Li, W. Gao, D. Y. Ying, and D. L. Zhang, Scripta Materialia, 48 (2003) pp. 1649-1653.
- [9] "Effect of coating thickness on microstructure, mechanical properties and fracture behavior of cold-sprayed Ti6Al4V coatings on Ti6Al4V substrates", W. Y. Tan, W. Sun, A. Bhowmik, J. Y. Lek, I. Marinescu, F. Li, N. W. Khun, Z. Dong, and E. Liu, Surface and Coatings Technology, 349 (2018) pp. 303-317.
- [10] "Coating structure and properties of continuously hot dipped aluminized steel wire", S. Liu, and Q. Huang, Materials Science and Technology, 19 (2003) pp.1025-1028.
- [11] "On the formation of $TiAl_3$ during reaction between solid Ti and liquid Al", M. Sujata, S. Bhargava, and S. Sangal, Journal of Materials Science Letters, 16 (1997) pp.1175-1178.
- [12] "Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System", U. R. Kattner, J. C. Lin, and Y. A. Chang, Metallurgical Transactions A, 23 (1992) pp. 2081-2090.
- [13] "Preparation of $TiAl_3$ Coating on γ -TiAl through Hot-dip Aluminizing and Subsequent Interdiffusion Treatment", Z. G. Zhang, X. Teng, H. F. Xiang, Y. G. Sheng, and X. J. Zhang, High Temperature Materials and Processes, 28 (2009) pp. 1-2.
- [14] "Investigation of hot-dip aluminized Ti6Al4V alloy processed by different thermal treatments in an oxidizing atmosphere", P. Patel, N. I. Jamnapara, A. Zala, and S. D. Kahar, Surface and Coatings Technology, 385 (2020) p. 125323.
- [15] "On the kinetics of $TiAl_3$ intermetallic layer formation in the titanium and aluminum

- diffusion couple", M. Mirjalili, M. Soltanieh, K. Matsuura, and M. Ohno, *Intermetallics*, 32 (2013) pp. 297-302.
- [16] "Synthesis of Al-TiAl₃ compound by reactive deposition of molten Al droplets and Ti powders", P. Y. Wang, H. J. Li, L. H. Qi, X. H. Zeng, and H. S. Zuo, *Progress in Natural Science: Materials International*, 21 (2011) pp. 153-158.
- [17] "Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature", W. Deqing, S. Ziyuan, and T. Yingli, *Applied Surface Science*, 250 (2005) pp. 238-246.
- [18] "Effect of hot-dip aluminizing on the oxidation resistance of Ti-6Al-4V alloy at high temperatures", Z. G. Zhang, Y. P. Peng, Y. L. Mao, C. J. Pang, and L. Y. Lu, *Corrosion Science*, 55 (2012) pp. 187-193.