

Ti60 合金表面电弧离子镀 Ti-Al-Cr(Si, Y) 防护涂层的热腐蚀行为 *

闫伟 孙凤久

(东北大学理学院, 沈阳 110004)

王清江 刘建荣 陈志勇 李少强

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 采用电弧离子镀技术在 Ti60 合金表面制备了 Ti-48%Al-12%Cr(0.2%Si, 0.1%Y, 原子分数) 防护涂层. 利用 XRD, SEM 和 EDS 研究了 Ti60 合金及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 Na_2SO_4 和 $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ (质量分数) 中 800 及 850 °C 下的热腐蚀行为. 结果表明, Ti60 合金基体在 800 和 850 °C 的硫酸盐中发生了严重的腐蚀, 腐蚀产物发生了明显剥落. 涂层样品在 800 和 850 °C 的硫酸盐腐蚀介质中, 表面形成了保护性的氧化膜, 可以有效地保护 Ti60 合金免受腐蚀破坏. Ti60 合金及涂层样品在 $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 混合硫酸盐中的腐蚀比在纯 K_2SO_4 中剧烈. Si 和 Y 元素的加入使得 Ti-Al-Cr-Si 和 Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层在硫酸盐中抗热腐蚀性性能优于 Ti-Al-Cr 涂层.

关键词 钛合金, Ti-Al-Cr(Si, Y), 涂层, 热腐蚀

中图分类号 TG146.2, TG178 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2009)10-1171-08

HOT CORROSION BEHAVIOR OF ARC-ION PLATING Ti-Al-Cr(Si, Y) COATINGS ON Ti60 ALLOY

YAN Wei, SUN Fengjiu

College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004

WANG Qingjiang, LIU Jianrong, CHEN Zhiyong, LI Shaoqiang

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Qingjiang, professor, Tel: (024)83978830, E-mail: qjwang@imr.ac.cn

Supported by National High Technology Research and Development Program of China

(No.2007AA03A224)

Manuscript received 2009-04-15, in revised form 2009-07-28

ABSTRACT High-temperature titanium alloys intended for aero engine compressor applications suffer from high-temperature oxidation and environmental corrosion, which prohibit their long-term service at temperatures above 600 °C. In an attempt to improve the oxidation resistance and corrosion resistance, Ti-48%Al-12%Cr (0.2%Si, 0.1%Y, atomic fraction) protective coatings were plated on the substrate of alloy Ti60 by arc ion plating (AIP) method. The corrosion behavior of the bare alloys and the protective coatings in Na_2SO_4 and $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ (mass fraction) in air was investigated by XRD, SEM and EDS. The results indicate that Ti60 alloy shows a poor corrosion resistance in the hot corrosion process at 800 and 850 °C due to corrosion product scales spalling. Ti-Al-Cr(Si, Y) coated specimens, however exhibited good hot corrosion resistance at 800 and 850 °C in sulfate. Corrosion in $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ is more severe than that in Na_2SO_4 . Ti60 with Ti-Al-Cr-Si coating or Ti-Al-Cr-Si-Y coating has better hot corrosion resistance than that with Ti-Al-Cr coating.

KEY WORDS titanium alloy, Ti-Al-Cr(Si, Y), coating, hot corrosion

钛合金具有较小的密度、较高的比强度与韧性等特

点, 应用于航空航天工业, 可以大大提高飞机的推重比^[1-5]. 但是当航空发动机长期运行在海洋性气氛下时, 其叶片会遭受严重的热腐蚀, 这类腐蚀是由于沉积在表面上的盐和水蒸气协同作用引起的. 对于叶片, 由于燃料中

* 国家高技术研究发展计划资助项目 2007AA03A224

收到初稿日期: 2009-04-15, 收到修改稿日期: 2009-07-28

作者简介: 闫伟, 男, 1980 年生, 博士生

含有的杂质(主要为硫化物)与空气中的含盐杂质反应,在叶片表面上会沉积一层 Na_2SO_4 盐膜,即使盐以固态形式存在,对金属或合金的高温氧化性能也会产生很大影响^[6,7]. 使用防护涂层可以有效地提高合金基体的抗热腐蚀性能^[8-12].

有研究^[13,14]报道 Cr 能大大提高 Ti-Al 合金的抗氧化性能,因此, Ti-Al-Cr 合金被认为是很有潜力的抗氧化涂层材料. 对 Ti-Al-Cr 涂层的研究主要集中在氧化方面,但对其热腐蚀性能的研究却比较少. 本文研究了 Ti60 合金及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 Na_2SO_4 和 75% Na_2SO_4 +25% K_2SO_4 (质量分数,下同)硫酸盐中 800 及 850 °C 下的热腐蚀行为,并对 Si 和 Y 元素改善 Ti-Al-Cr 涂层的抗腐蚀作用及热腐蚀机理进行了探讨.

1 实验方法

基材选用 Ti60 合金,其名义成分(质量分数)为: Ti-5.8%Al-4.0%Sn-3.5%Zr-0.4%Mo-0.4%Nb-1.0%Ta-0.4%Si-0.06%C. 试样尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm. 基材试样经金相砂纸逐级打磨及喷砂(200 目空心玻璃丸,湿喷)处理后在丙酮中超声清洗,然后在国产 MIP-8-800 型电弧离子镀设备上涂层沉积 Ti-48%Al-12%Cr(原子分数,下同)涂层、Ti-48%Al-12%Cr-0.2%Si 涂层及 Ti-48%Al-12%Cr-0.2%Si-0.1%Y 涂层. 沉积参数为:靶基距约为 240 mm;本底真空度为 6×10^{-3} Pa;充入 Ar 气压为 $p_{\text{Ar}}=7\times 10^{-2}$ Pa;电弧电压为 20—40 V,电流为 50—60 A. 预溅射清洗时,偏压 -600 V,占空比 30%,时间 4 min;沉积涂层时,偏压为 -150 V,占空比 30%,涂层厚度约为 50—60 μm . 沉积涂层后将试样置于 800 °C 真空热处理炉中保温 4 h.

将真空热处理后的涂层试样和抛光处理后的合金基材试样同时采用坩埚全浸法进行热腐蚀实验. 在 800 和 850 °C 下将试样浸入放有 Na_2SO_4 或 75% Na_2SO_4 +25% K_2SO_4 腐蚀剂的坩埚中,每间隔一定时间将试样取出,用沸水漂洗干净后烘干称重. 然后将坩埚中腐蚀剂换成新配制的腐蚀剂,放入试样继续实验. 天平感量为 10^{-5} g,平行样品取 3—5 个. 利用日本理学 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行相结构分析,用带能谱的日本 Shimadzu SSX-550 扫描电镜(SEM/EDS)对腐蚀前后的样品进行形貌观察和成分分析.

2 实验结果与讨论

2.1 涂层形貌

图 1 为涂层在 800 °C 真空下保温 4 h 后的 SEM 表面形貌和截面形貌. 可以看出,三种涂层的表面和截面形貌相似,均比较粗糙,有大小不等的颗粒分布在涂层表面上;涂层组织致密且与基体结合良好,涂层中没有空洞等缺陷.

2.2 腐蚀动力学

图 2a 是 Ti60 合金基材及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在

800 °C 的 Na_2SO_4 中的浸盐热腐蚀动力学曲线. 800 °C 下, Ti60 基材在腐蚀 20 h 后即发生腐蚀产物剥落现象,由于氧化物的剥落与新的氧化物生成同时发生,质量变化曲线上升速率下降. 随着剥落的进行,合金裸露的新鲜表面积增加,导致 40 h 后氧化再次加剧,曲线上升速率重新加快. 而 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层腐蚀质量增加比较平缓,远低于基材,说明 800 °C 下 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层能有效保护 Ti60 基体,提高其抗腐蚀性能. 在腐蚀 200 h 后 Ti-Al-Cr 涂层增质与 Ti-Al-Cr-Si 几乎相同,约为 1.40 mg/cm^2 ,而 Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层的增质为 1.16 mg/cm^2 ,远小于 Ti-Al-Cr 和 Ti-Al-Cr-Si 涂层.

图 2b 是 Ti60 合金基材及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 850 °C 的 Na_2SO_4 中的浸盐热腐蚀动力学曲线. 从图中可以看出,850 °C 下,从增质由小到大的趋势看,依次为基材、Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层、Ti-Al-Cr-Si 涂层和 Ti-Al-Cr 涂层. Ti60 基材增质最小是因为合金在 5 h 后即发生剥落现象,20 h 后剥落和增质速度基本相同,导致腐蚀增质曲线随时间变化不显著. Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层抗热腐蚀性能最佳,腐蚀增质曲线比较平稳;Ti-Al-Cr-Si 涂层次之, Ti-Al-Cr 更次之. 可见 Si 和 Y 元素的添加提高了 Ti-Al-Cr 涂层的抗热腐蚀性能. 三种涂层都没有剥落现象发生,这一点已经在后面的 SEM 截面观察中说明.

图 3 是 Ti60 合金基材及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 800 °C 的 75% Na_2SO_4 +25% K_2SO_4 硫酸盐中的浸盐热腐蚀动力学曲线. 可见,在 Na_2SO_4 与 K_2SO_4 混合盐中,腐蚀 100 h 的条件下涂层的腐蚀增质比纯 Na_2SO_4 中 200 h 腐蚀增质还要高,这说明在混合盐中涂层的抗腐蚀能力降低. Ti60 基材在腐蚀 5 h 后即发生了明显的氧化剥落现象,由于腐蚀产物的增加质量高于剥落质量,质量变化曲线仍然表现为上升的趋势.

2.3 腐蚀产物的相组成

图 4 为 Ti-Al-Cr, Ti-Al-Cr-Si 及 Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层在 850 °C 的 Na_2SO_4 中 100 h 条件下腐蚀产物的 XRD 谱. 可见,三种涂层腐蚀产物均为 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合物.

2.4 腐蚀产物表面和截面形貌

图 5 是 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 800 °C 的 Na_2SO_4 中 200 h 浸盐热腐蚀后的表面形貌 SEM 像. 可以看出,涂层样品经过 200 h 腐蚀后,仍保持完整的涂层表面;由 EDS 及形貌分析可知,以 TiO_2 和 Al_2O_3 为主的大小不一的腐蚀产物在涂层表面外延生长,且厚度很小;涂层表面的颗粒仍很明显,可以保护基材 Ti60 免受进一步的腐蚀侵蚀. 其中, Ti-Al-Cr 涂层和 Ti-Al-Cr-Si 涂层的 TiO_2 含量较高,而 Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层表面腐蚀产物中, TiO_2 只占很小的一部分,大量的针状 Al_2O_3 (见图 5c 和 d) 附着在涂层表面,说明 Y 元素的加入促进了腐蚀过程中 Al_2O_3 的生长.

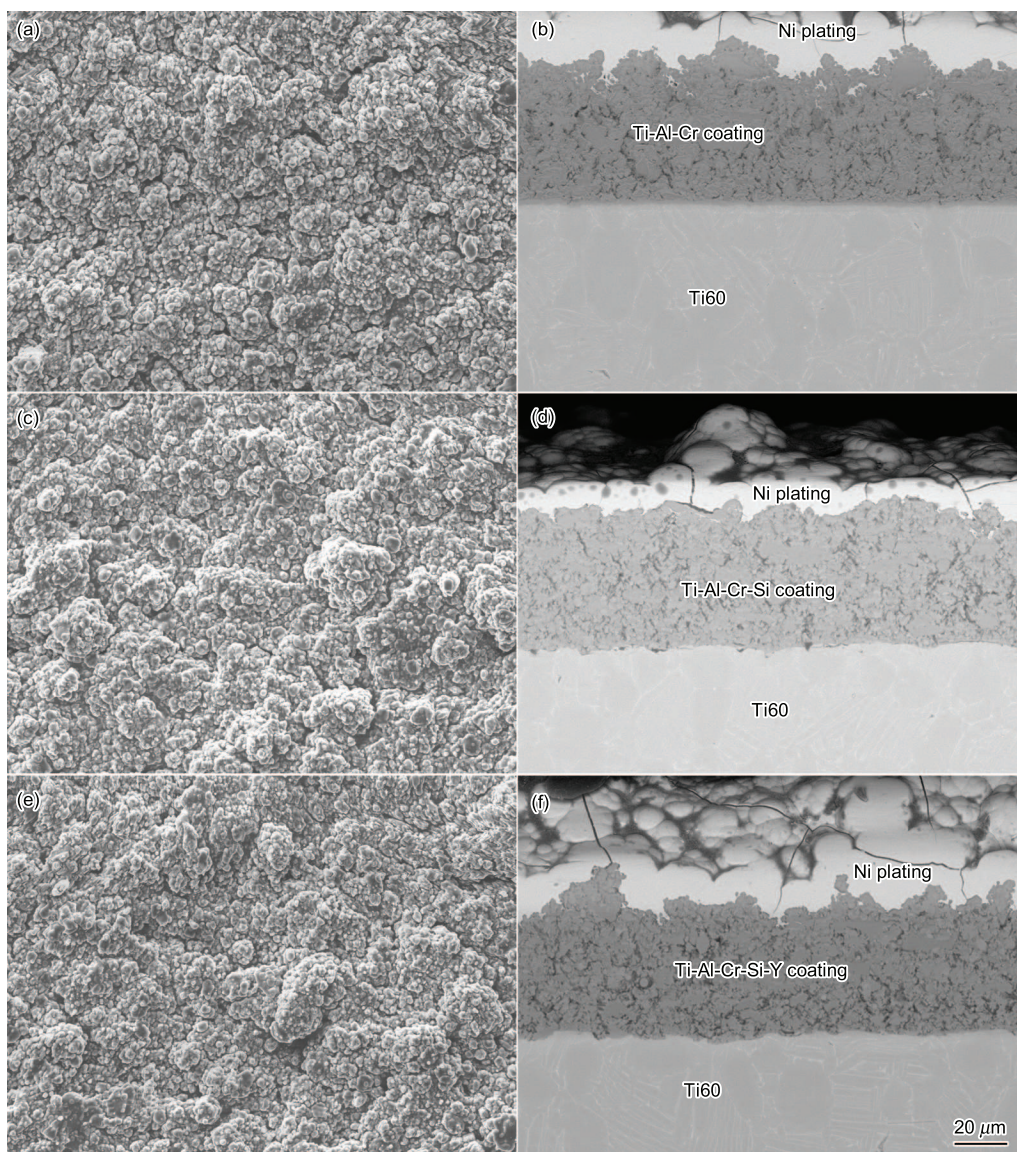


图 1 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层 800 °C/4 h 真空退火后表面形貌和截面形貌的 SEM 像

Fig.1 SEM images of surfaces (a, c, e) and cross-sections (b, d, f) of coatings after vacuum annealing at 800 °C for 4 h

(a, b) Ti-Al-Cr (c, d) Ti-Al-Cr-Si (e, f) Ti-Al-Cr-Si-Y

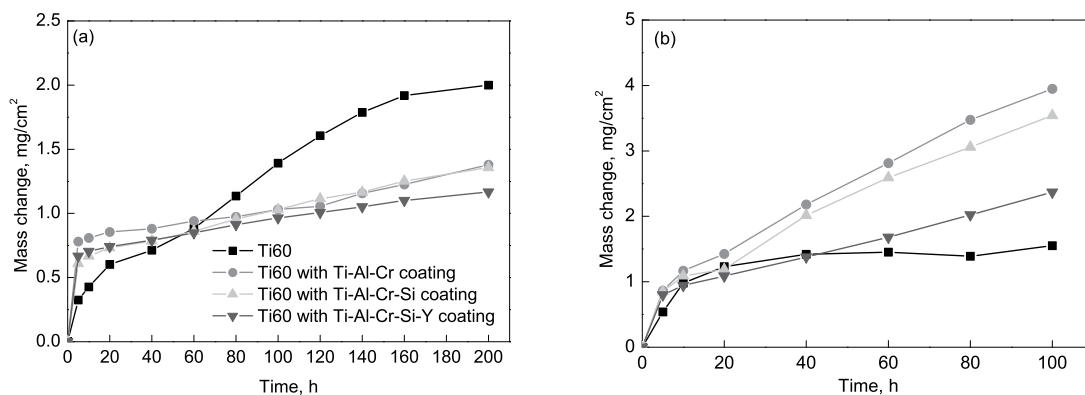


图 2 Ti60 合金及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 Na₂SO₄ 中的浸盐热腐蚀动力学曲线

Fig.2 Corrosion kinetics of Ti60 and Ti-Al-Cr-(Si, Y) coatings in Na₂SO₄ at 800 °C (a) and 850 °C (b)

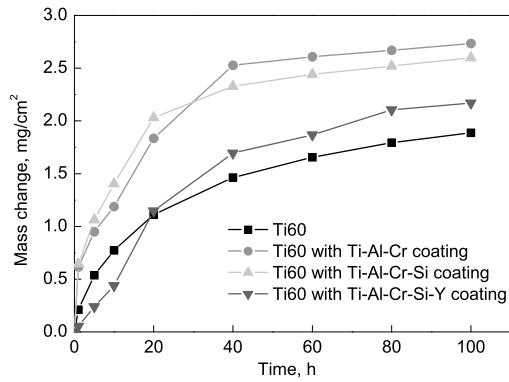


图 3 Ti60 合金及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 75%Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 中 800 °C 的浸盐热腐蚀动力学曲线
Fig.3 Corrosion kinetics of Ti60 and Ti-Al-Cr(Si, Y) coatings in 75%Na₂SO₄+25%K₂SO₄ and Na₂SO₄ at 800 °C

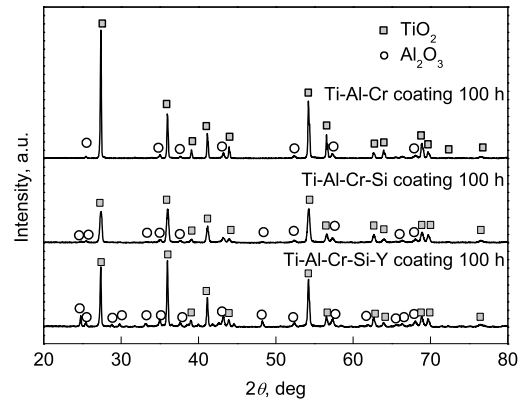


图 4 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 850 °C 的 Na₂SO₄ 中 100 h 浸盐热腐蚀后的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of Ti-Al-Cr(Si, Y) coatings after 100 h corrosion in Na₂SO₄ at 850 °C

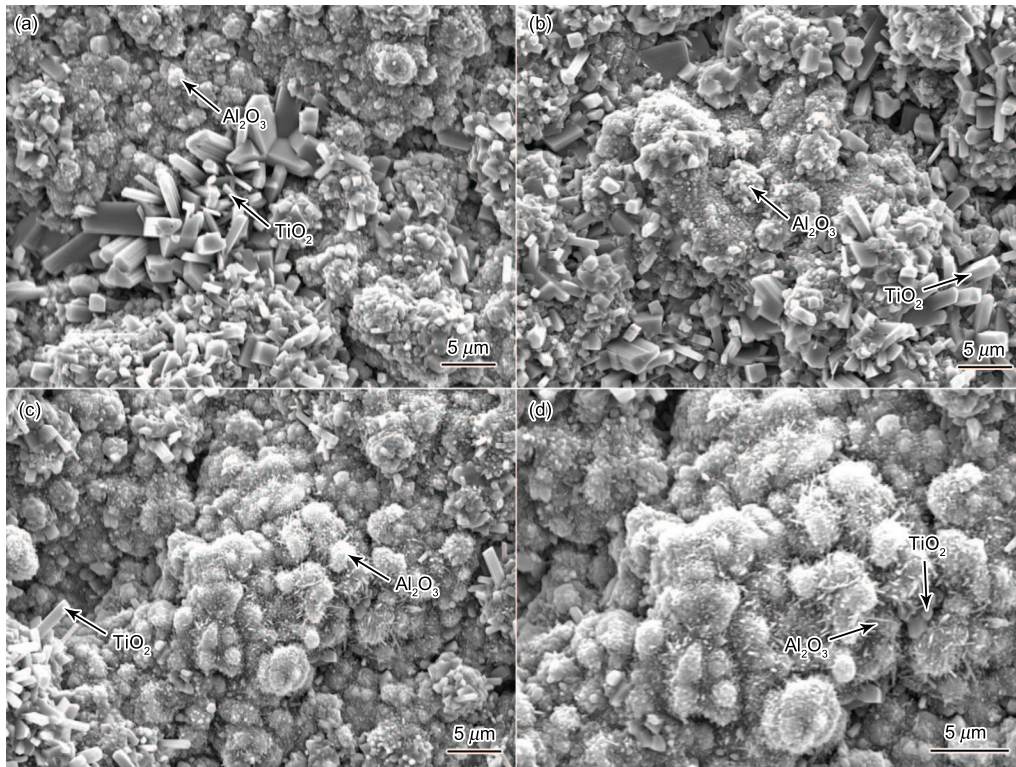


图 5 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 800 °C 的 Na₂SO₄ 中 200 h 浸盐热腐蚀后的表面形貌 SEM 像

Fig.5 SEM images of coating surfaces after 200 h corrosion in Na₂SO₄ at 800 °C for Ti-Al-Cr coating (a), Ti-Al-Cr-Si coating (b), Ti-Al-Cr-Si-Y coating (c), and enlarged view of Fig.5c (d)

图 6 示出了 Ti60 基材以及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 850 °C 的 Na₂SO₄ 中 100 h 浸盐热腐蚀后的表面形貌 SEM 像。可以看出, 经过 100 h 腐蚀后, Ti60 合金表面发生了严重的腐蚀, 大量的腐蚀产物达到临界厚度之后破碎剥落, 随后形成新的氧化产物。新生成的氧化物颗粒比较细小, 而先脱落部分氧化物颗粒已经长大 (图 6a)。能谱分析表明, 三种涂层的腐蚀产物都是以金红石 TiO₂ 为主, 夹杂着少量的 Al₂O₃, 说明在 850 °C 热腐蚀过程中消

耗了较多的 Al₂O₃。三种涂层经过 100 h 腐蚀后表面仍然比较平整, 没有发现剥落的现象, 说明三种涂层在 850 °C 下能有效地保护 Ti60 基体, 提高其抗腐蚀性能。比较三种涂层腐蚀表面可以发现, Ti-Al-Cr 涂层的腐蚀产物 TiO₂ 颗粒较大, 颗粒间距也比较大, 其抗 Na₂SO₄ 腐蚀能力在三种涂层中较差; Ti-Al-Cr-Si 涂层的腐蚀产物 TiO₂ 颗粒较小, 因此其抗 Na₂SO₄ 腐蚀能力优于 Ti-Al-Cr 涂层; 而 Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层的腐蚀产物的颗粒

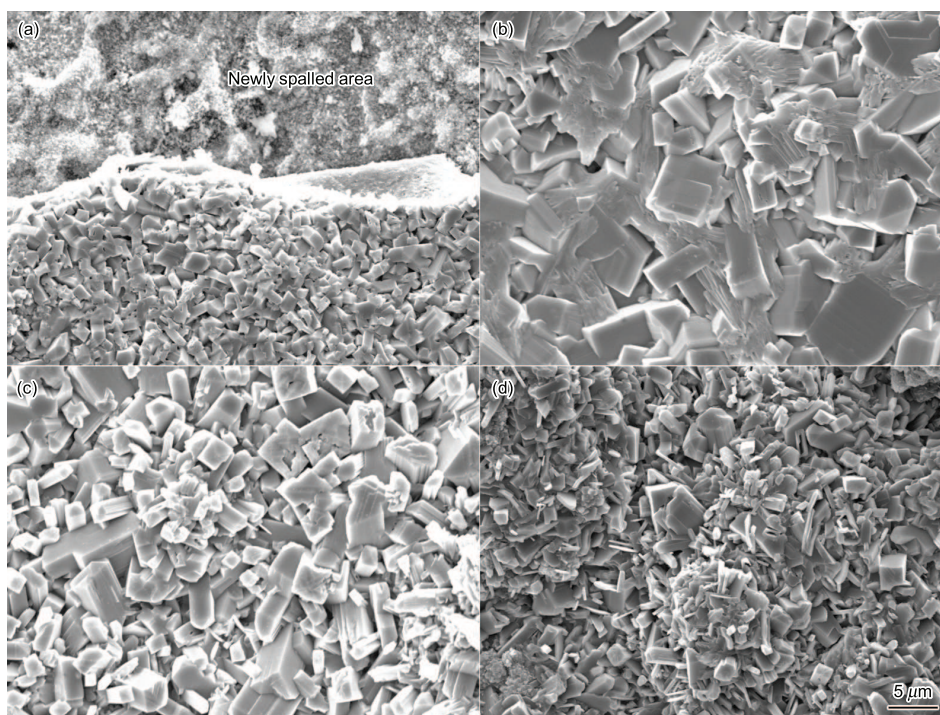


图 6 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 850 °C 的 Na_2SO_4 中 100 h 浸盐热腐蚀后的表面形貌 SEM 像

Fig.6 Surface SEM images of Ti60 (a), Ti-Al-Cr coating (b), Ti-Al-Cr-Si coating (c) and Ti-Al-Cr-Si-Y coating (d) after 100 h corrosion in Na_2SO_4 at 850 °C

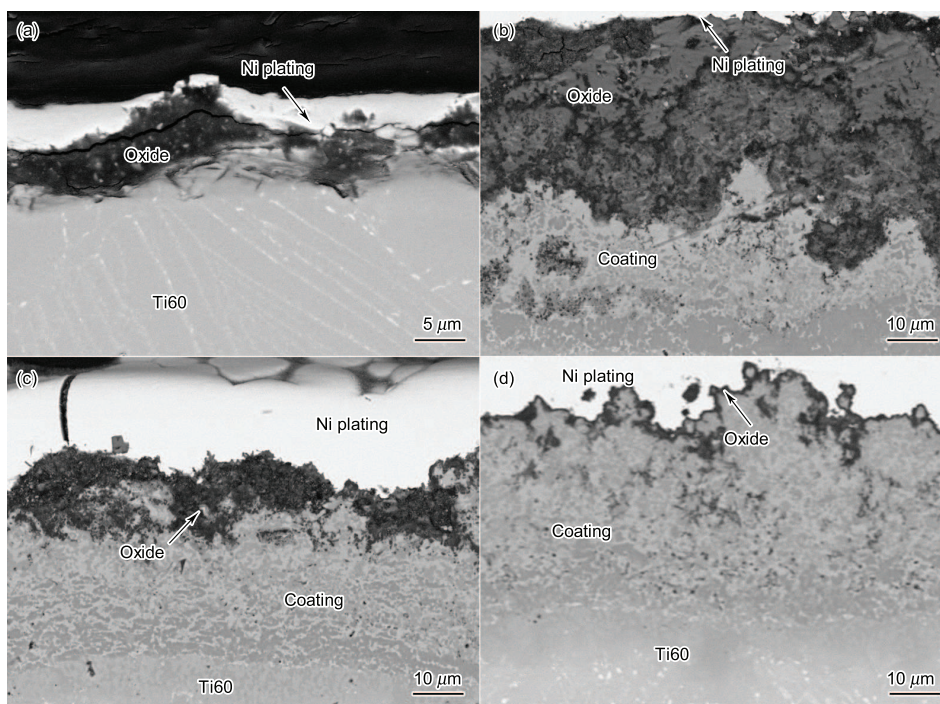


图 7 Ti60 合金及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 850 °C 的 Na_2SO_4 中 100 h 浸盐热腐蚀后的截面形貌 SEM 像

Fig.7 Cross-section SEM images of Ti60 (a), Ti-Al-Cr coating (b), Ti-Al-Cr-Si coating (c) and Ti-Al-Cr-Si-Y coating (d) after 100 h corrosion in Na_2SO_4 at 850 °C

最小,形成的氧化物层也最致密,因此,其抗 Na_2SO_4 热腐蚀性能最佳. Ti-Al-Cr 涂层中添加微量的 Si 和 Y 元素有利于降低热腐蚀过程中腐蚀产物颗粒的尺寸,增加腐蚀产物的致密度,从而改善了涂层的抗热腐蚀性能.

图 7 示出了 Ti60 基材以及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 850 °C 的 Na_2SO_4 中 100 h 腐蚀后的截面形貌 SEM 像. 由图可见, Ti60 基材的表面生成了大量的腐蚀产物 TiO_2 , 腐蚀产物的厚度不一致,是腐蚀过程中部分腐蚀产物发生

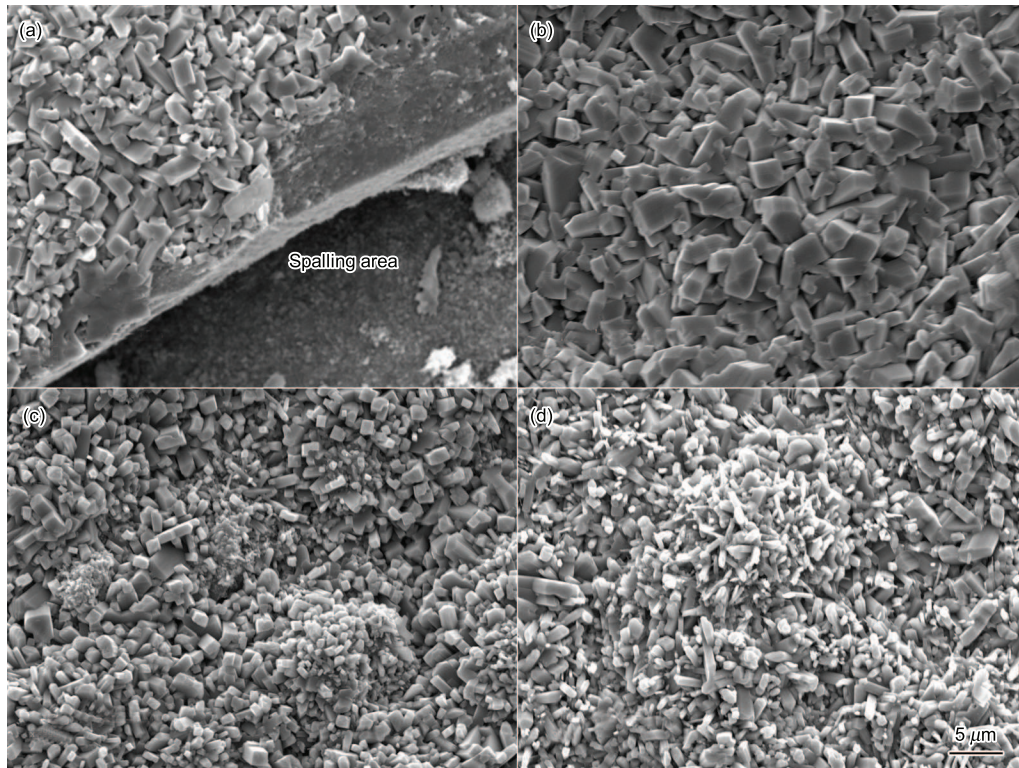


图 8 Ti60 合金及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 800 °C 的 75%Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 中 100 h 浸盐热腐蚀后的表面形貌 SEM 像

Fig.8 Surfaces SEM images of Ti60 (a), Ti-Al-Cr coating (b), Ti-Al-Cr-Si coating (c) and Ti-Al-Cr-Si-Y coating (d) after 100 h corrosion in 75%Na₂SO₄+25%K₂SO₄ at 800 °C

剥落的结果. 虽然 Ti-Al-Cr 涂层的腐蚀产物比较厚, 但是其黏附力较好, 因而没有发生剥落. 三种涂层中, Ti-Al-Cr 涂层的氧化产物最厚, Ti-Al-Cr-Si 次之, Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层的氧化层最薄, 这与其表面形貌一致. Ti-Al-Cr, Ti-Al-Cr-Si 和 Ti-Al-Cr-Si-Y 三种涂层腐蚀后残余涂层厚度大约分别为 19, 32 和 43 μm, 这说明三种涂层的抗腐蚀能力逐渐增加. 同时 SEM 形貌观察发现氧化物与残余涂层的总长度与退火态涂层基本一致, 说明涂层没有发生剥落. Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层表面的氧化物颗粒最小, 也最致密, 因而能有效阻止腐蚀的继续进行. Si 和 Y 元素的添加, 尤其是 Y 元素的添加, 明显提高了涂层的抗腐蚀性.

图 8 示出了 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 800 °C 的 75%Na₂SO₄ + 25%K₂SO₄ 中 100 h 浸盐热腐蚀后的表面形貌 SEM 像. 经过 100 h 腐蚀后, Ti60 合金表面发生了严重的腐蚀, 发生了大量的剥落 (图 8a); 涂层样品表面保持比较完整, 未发现明显剥落, 说明三种涂层在 800 °C 下能有效地保护 Ti60 基体, 提高其抗腐蚀性. 800 °C 腐蚀 100 h 后 Ti-Al-Cr 涂层的腐蚀产物 TiO₂ 颗粒较大, 颗粒之间也比较疏松, 在三种涂层中抗腐蚀能力最差, Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层样品表面氧化物颗粒最小, 其抗腐蚀能力也最强. Ti-Al-Cr-Si 涂层抗腐蚀能力介于二者之间. 这可由图 9 所示涂层在 800 °C 的 75%Na₂SO₄ + 25%K₂SO₄ 中 100 h 浸盐热腐蚀后的截面形貌 SEM 像

得以验证, 三种涂层的截面图中, Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层其氧化层最薄. 三种涂层的氧化层都比各自在相同温度下 Na₂SO₄ 中腐蚀生成的氧化层厚, 而且 Ti60 基体的氧化层也比在 800 °C 的 Na₂SO₄ 中厚, 说明 Ti60 与涂层样品在 75%Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 中的腐蚀要比 Na₂SO₄ 中严重.

3 讨论

3.1 硫酸盐腐蚀

从以上的实验结果可以看出, 基体与涂层样品在 75%Na₂SO₄ + 25%K₂SO₄ 混合盐中的腐蚀要比在纯 Na₂SO₄ 中剧烈. 这是因为 Na₂SO₄ 的熔点为 884 °C, 在实验温度 (800 和 850 °C) 下 Na₂SO₄ 呈固态; 而由于 75%Na₂SO₄ + 25%K₂SO₄ 混合盐的熔点降低, 在 800 °C 的实验温度下很快呈现液态, 这与史良权和张允书^[15] 的研究结果一致. 因此, 基体与涂层样品在 75%Na₂SO₄ + 25%K₂SO₄ 混合盐中的腐蚀比在纯 Na₂SO₄ 中严重.

3.2 Si 和 Y 元素对 Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层热腐蚀性能的影响

在 800 °C 下 Na₂SO₄ 腐蚀实验中, Ti-Al-Cr 与 Ti-Al-Cr-Si 涂层的增质基本相同, 此时 Si 的作用不明显; 而在 850 °C 的 Na₂SO₄ 和 800 °C 的 75%Na₂SO₄ + 25%K₂SO₄ 环境中, Ti-Al-Cr-Si 涂层的增质明显小于 Ti-Al-Cr 涂层, Si 对 Ti-Al-Cr 涂层抗腐蚀性的改善作用比较明显.

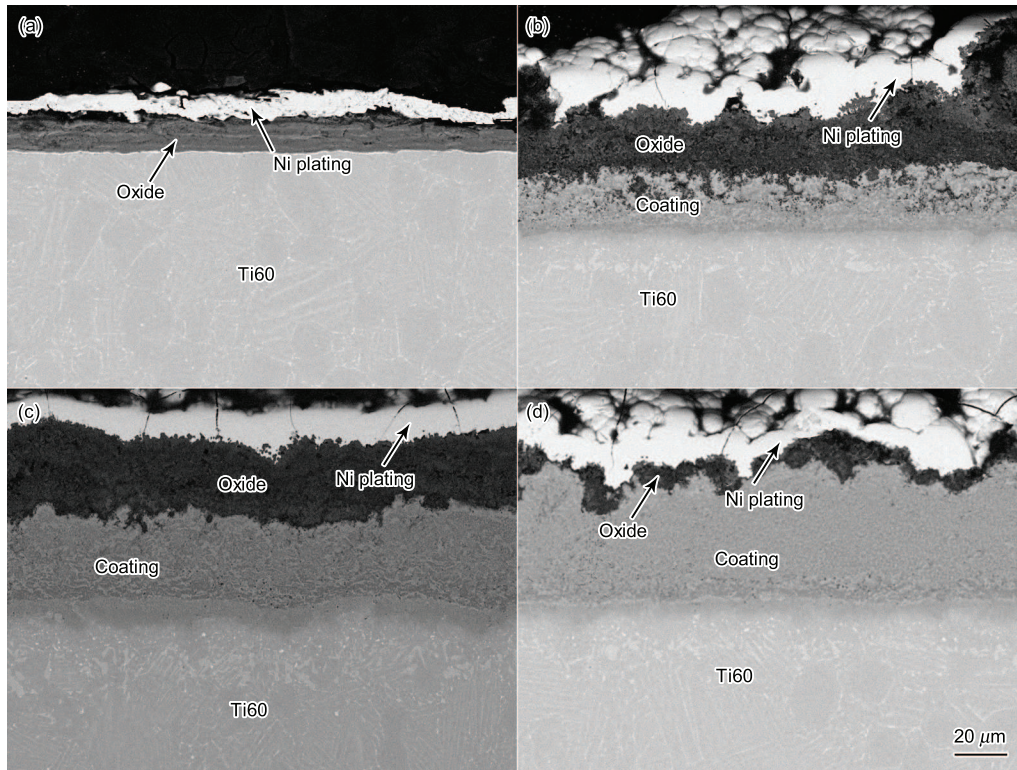


图 9 Ti60 合金及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 800 °C 的 75%Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 中 100 h 浸盐热腐蚀后的截面形貌 SEM 像

Fig.9 Cross-section SEM images of Ti60 (a), Ti-Al-Cr coating (b), Ti-Al-Cr-Si coating (c) and Ti-Al-Cr-Si-Y coating (d) after 100 h corrosion in 75%Na₂SO₄+25%K₂SO₄ at 800 °C

同时添加 Si 和 Y 元素明显改善了涂层的抗腐蚀性, Ti-Al-Cr-Si-Y 腐蚀增质明显小于 Ti-Al-Cr 和 Ti-Al-Cr-Si 涂层。

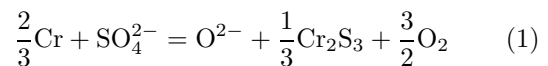
有关微量元素 Si 对涂层热腐蚀性能的影响, 还存在分歧. 大部分研究者认为, 微量元素 Si 可提高 Al 的活性, 促进 Al₂O₃ 的形成. 从本文的研究结果看, 0.2%Si 元素的添加没有明显促进 Al₂O₃ 的生成, 而是使 Ti-Al-Cr-Si 涂层氧化物的颗粒较 Ti-Al-Cr 涂层有所降低, 致密度提高, 从而有效地阻止腐蚀的进一步发生.

添加 Y 元素对改善氧化膜黏附性的作用具有普遍性^[16]. 长期以来, 人们对其作用机制进行了广泛的研究^[17-20], 从各个方面阐述了其作用机理, 主要有以下几种机制: (i) 氧化物钉子的形成, 并且把氧化层钉扎到基体上^[17]; (ii) 通过改变氧化层的结构提高氧化层的塑性^[18]; (iii) 减少氧化层与基体力学性能的差异^[18]; (iv) 改变氧化层的生长机制^[18]; (v) 通过空位的出现来消除小孔, 并且提高氧化层与基体的化学结合性^[19,20]. 从本文的实验结果来分析, Y 元素一方面促进了 Al₂O₃ 的生长, 另一方面使氧化物颗粒变小, 氧化层的致密度提高, 与机制 (iv) 相对应.

Ti-Al-Cr-Si 和 Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层的氧化层致密度较高, SO₄²⁻ 和 O 元素在致密的氧化层中扩散比较困难, 从而提高了抗腐蚀能力. 这可以从图 7 和 9 的截面图中看出.

3.3 涂层的退化机制

金属和合金的热腐蚀过程明显分为两个阶段: 孕育期和加速阶段. 热腐蚀在孕育期内表面保留保护性氧化膜, 一旦进入加速期, 腐蚀速率迅速加快, 并伴有腐蚀产物的大量剥落, 导致合金迅速失效. Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层的作用在于能延长热腐蚀孕育期. 本文中 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 800 °C 的 Na₂SO₄ 腐蚀环境中, 200 h 内仍处于热腐蚀孕育期, 涂层表面保留 Al₂O₃ 保护性氧化膜, 腐蚀速率非常低. Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在热腐蚀孕育期内发生的反应为 SO₄²⁻ 通过表面氧化膜缓慢进入涂层中, 与涂层中的 Cr 发生反应



该反应增加硫酸盐的碱性, 当碱性增加至一定值时, 涂层在硫酸盐中会发生表面氧化物的溶解, Al₂O₃ 溶解于硫酸盐中, 同时降低了硫酸盐的碱性, 当硫酸盐中碱性再升高时, 再发生 Al₂O₃ 的溶解反应



由于 Y 元素促进了 Al₂O₃ 的形成 (见图 5), 涂层表面生成的 Al₂O₃ 的量大于其在硫酸盐中的溶解量, 因此, Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层体现出高于其它两种涂层的抗腐蚀能力.

除了溶解以外, 实验过程中的冷热循环导致样品边角处的开裂, 腐蚀初期由于 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层中再生出 Al_2O_3 , 可以使表面保护层被完全修复, 氧化膜的反复溶解、开裂和修复消耗涂层表面区域的 Al; 另外, 边角处涂层较薄, 经过一定时间的腐蚀后, 涂层表面 Al 含量贫化. 样品表面 Al 含量降低使 Al_2O_3 膜无法生成连续保护层时, 涂层的保护作用失效.

4 结论

(1) Ti60 基材在 800 和 850 °C 硫酸盐腐蚀环境中, 发生了严重的失稳腐蚀: 表面的氧化物产生剥落的现象, 无法形成连续致密的保护性氧化膜. 采用电弧离子镀制备的 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 800 和 850 °C 的硫酸盐腐蚀介质中, 可以有效地保护 Ti60 基材免受腐蚀破坏.

(2) Ti60 合金及 Ti-Al-Cr(Si, Y) 涂层在 75% Na_2SO_4 +25% K_2SO_4 中的腐蚀比在纯硫酸钠中剧烈.

(3) Ti-Al-Cr-Si 和 Ti-Al-Cr-Si-Y 涂层在硫酸盐中抗热腐蚀性能优于 Ti-Al-Cr 涂层, 原因在于 Y 元素促进涂层表面 Al_2O_3 的生成, 使涂层表面生成的 Al_2O_3 的量大于其在硫酸盐中的溶解量, 延长了带涂层材料的热腐蚀孕育期; Si 和 Y 元素还能细化氧化物颗粒, 使氧化层致密, SO_4^{2-} 与 O 元素通过致密的氧化层的扩散比较困难, 从而很好地保护了合金基材, 改善了 Ti-Al-Cr 涂层体系的抗热腐蚀性能.

参考文献

[1] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 768
(熊玉明, 朱圣龙, 王福会. 金属学报, 2004; 40: 768)

[2] Moskalewicz T, Wendler B, Smeacetto F, Salvo M, Manescu A, Czyrska-Filemonowicz A. *Surf Coat Tech*, 2008; 202: 5876

[3] Das D K, Trivedi S P. *Mater Sci Eng*, 2004; A367: 225

[4] Gurrappa I. *Oxid Met*, 2003; 59: 321

[5] Vojtěch D, Kubatík T, Pavlíčková M, Maixner J. *Intermetallics*, 2006; 14: 1181

[6] Zhu R Z, He Y D, Qi H B. *High Temperature Corrosion and Materials for High Temperature Corrosion*. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1995: 240
(朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1995: 240)

[7] Li T F. *High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 258
(李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 2004: 258)

[8] Gurrappa I. *Mater Sci Eng*, 2003; A356: 372

[9] Xi Y J, Lu J B, Wang Z X, He L L, Wang F H. *Trans Nonferrous Met Soc*, 2006; 16: 511

[10] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H. *Corros Sci*, 2008; 50: 15

[11] Xiong Y M, Guan C H, Zhu S L, Wang F H. *J Mater Eng*, 2006; 15: 565

[12] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. *Intermetallics*, 1999; 7: 1271

[13] Leyens C, Peters M, Hovsepian P Eh, Lewis D B, Luo Q, Münz W D. *Surf Coat Tech*, 2002; 155: 103

[14] Yan W, Wang Q J, Liu J R, Chen Z Y, Sun F J. *Chin J Mater Res*, 2009; 23: 231
(闫伟, 王清江, 刘建荣, 陈志勇, 孙凤久. 材料研究学报, 2009; 23: 231)

[15] Shi L Q, Zhang Y S. *J Chin Soc Corros Prot*, 1992; 12: 192
(史良权, 张允书. 中国腐蚀与防护学报, 1992; 12: 192)

[16] Li M S. *Hot Corrosion of Metals*. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 274
(李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 2001: 274)

[17] Tien J K, Pettit F S. *Metall Trans*, 1972; 3: 1587

[18] Wang Q M, *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2006
(王启民. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2006)

[19] Smeggil G, Funkenbusch A W, Bornstein N S. *Thin Solid Films*, 1984; 119: 327

[20] Elaiat M M, Kroger F A. *J Am Ceram Soc*, 1982; 65: 280