

## 表面失效及防护

Al/Cr 复合涂层对 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金抗热腐蚀性能的影响

李阳, 缪强, 梁文萍, 林浩, 黄朝军, 赵子龙, 孙自旺

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211106)

**摘要:**目的 改善 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金在高温腐蚀盐环境中的耐热腐蚀性能。方法 在 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金表面通过双层辉光等离子渗铬及磁控溅射镀铝技术制备 Al/Cr 复合涂层, 分析涂层热腐蚀前后的微观形貌和物相组成, 并探究涂覆 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐膜的试样在不同温度下 (750、850、950 °C) 的热腐蚀行为。结果 Al/Cr 复合涂层组织均匀致密, 且与基体结合良好, 厚度约 73 μm, 由表及里依次由 Al 沉积层、Al/Cr 合金层、Cr 沉积层、Cr 扩散层四部分组成。经不同温度 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐热腐蚀后, Al/Cr 复合涂层腐蚀程度均显著小于合金基体。涂层试样经 750~850 °C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐热腐蚀后质量变化较小, 850 °C 腐蚀增重仅 0.525 mg/cm<sup>2</sup>, 而经历 950 °C、40 h 熔盐热腐蚀后失重达到 73.571 mg/cm<sup>2</sup>, 且试样截面出现剥离、脱落现象, Al/Cr 复合涂层抵抗热腐蚀能力减弱。结论 具有涂层保护的试样抗热腐蚀性能明显优于合金基体。Al/Cr 复合涂层在 750~850 °C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐环境中具有良好的热腐蚀抗力, 而更高温度段 (850~950 °C) 的热腐蚀抗力下降。Al/Cr 复合涂层在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐环境中良好的抗热腐蚀性得益于涂层中 Al、Cr 元素氧化形成以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的混合氧化膜, 有效阻碍外界氧气及腐蚀性介质侵入基体。

**关键词:** Al/Cr 涂层; Ti<sub>2</sub>AlNb 合金; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 热腐蚀; 扩散; 碱性溶解

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)02-0192-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.024

Effect of Al/Cr Composite Coating on Hot Corrosion Resistance of Ti<sub>2</sub>AlNb Alloy

LI Yang, MIAO Qiang, LIANG Wen-ping, LIN Hao, HUANG Chao-jun, ZHAO Zi-long, SUN Zi-wang

(School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the hot corrosion resistance of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy in high-temperature corrosion environment. Al/Cr composite coating was designed and fabricated on Ti<sub>2</sub>AlNb alloy by double-glow plasma chromizing and magnetron sputtering. Morphologies and phase composition of the coating before and after corrosion were analyzed. Meanwhile, the hot corrosion behavior of the coated samples in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was studied at different temperature (750, 850 and 950 °C). Al/Cr composite coating was uniform and compact, and could be bonded with the substrate well, with the thickness of about 73 μm. This protective coating could be divided into 4 layers, including Al deposition layer, Al/Cr alloy layer, Cr deposition layer and Cr diffusion layer from outer to inner, respectively. After the corrosion test in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different

收稿日期: 2019-06-27; 修订日期: 2019-09-08

Received: 2019-06-27; Revised: 2019-09-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51874185)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51874185)

作者简介: 李阳 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面技术。

Biography: LI Yang (1993—), Female, Master, Research focus: metal material surface technology.

通讯作者: 缪强 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事等离子表面冶金学研究工作。邮箱: miaoqiang@nuaa.edu.cn

Corresponding author: MIAO Qiang (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: plasma surface metallurgy. E-mail: miaoqiang@nuaa.edu.cn

引文格式: 李阳, 缪强, 梁文萍, 等. Al/Cr 复合涂层对 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金抗热腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 192-199.

LI Yang, MIAO Qiang, LIANG Wen-ping, et al. Effect of Al/Cr composite coating on hot corrosion resistance of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 192-199.

temperature, the coating had a lower weight loss than the substrate. Under the condition of 750~850 °C corrosion test in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the coated sample had a small mass change, and the weight gain was only 0.525 mg/cm<sup>2</sup> at 850 °C. While, the mass loss of the coated sample reached 73.571 mg/cm<sup>2</sup> after 950 °C molten-salt hot corrosion for 40 h. The cross-section of the sample had obvious spallation, suggesting that the hot corrosion resistance of Al/Cr composite coating was degenerated. The hot corrosion resistance of the samples with Al/Cr coating is better than that of the substrate. Al/Cr composite coating has good corrosion resistance in 750~850 °C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt, while the resistance decreases at higher temperature. The good corrosion resistance of coating in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt environment is attributed to the formation of mixed oxidation film dominated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which effectively prevents the invasion of oxygen and corrosive media from the outside into the substrate.

**KEY WORDS:** Al/Cr coating; Ti<sub>2</sub>AlNb alloy; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; hot corrosion; diffusion; alkaline dissolution

Ti-Al 系合金材料凭借其低密度、高比强度、良好的抗氧化性等优点,在航空航天、国防工业等领域应用前景广阔<sup>[1-2]</sup>。在轻质 Ti<sub>3</sub>Al 基合金基础上添加合金元素形成的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金,具有更高的高温强度、室温塑韧性和蠕变抗力,成为替代重质镍基合金,提高飞行器推重比和使用性能最有开发潜力的结构材料之一<sup>[3-5]</sup>。

然而, Ti<sub>2</sub>AlNb 合金抗高温熔盐腐蚀能力较差。在海洋环境中服役时,作为发动机零件材料的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金工作温度较高,且燃料中含硫化合物易与周围 NaCl 反应,形成 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐层并沉积在合金表面引发腐蚀失效,使合金各项性能指标和使用寿命大大降低<sup>[6]</sup>。因此,改善 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的耐热腐蚀性,提高其高温持久性和稳定性,是拓宽该合金在航空工业领域应用范围的关键。

在基体材料表面制备具有特殊功用的防护性涂层,能够对材料起到有效的保护作用<sup>[7]</sup>。现阶段,诸多学者对 Ti-Al 系合金防护性涂层的研究主要聚焦于它的抗氧化性及耐磨性,而对热腐蚀行为的研究较少。米丰毅等<sup>[8]</sup>在 γ-TiAl 表面涂覆搪瓷涂层,在 700 °C 高温氧化和热腐蚀环境中,涂层能显著抵抗氧及腐蚀介质的侵入。闫伟等<sup>[9]</sup>采用电弧离子镀技术制备的 Ti-Al-Cr(Si,Y) 防护涂层,在纯 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及混合硫酸盐中能有效保护 Ti60 合金基体,提高其抗热腐蚀性能。LI 等<sup>[10]</sup>研究了以 Ti-47Al-2Cr-2Nb 为基体的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-玻璃复合涂层的热腐蚀行为,涂层在腐蚀过程中起到了扩散屏障作用。张可召等<sup>[11]</sup>采用等离子喷涂技术在 TNW700 钛合金 NiCrAlY 粘结层表面制备不同厚度的 YSZ 热障涂层,在 800 °C 混合钠盐中热腐蚀后,腐蚀产物数量较少,涂层表现出优良的耐腐蚀性能。Xu 等<sup>[12]</sup>采用磁控溅射技术在 γ-TiAl 合金表面制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 涂层,显著提升了基体热腐蚀抗力及抗开裂和抗剥落性能。

以上所述涂层虽能在一定程度上提升基体的抗热腐蚀能力,但普遍存在与 Ti-Al 基合金热膨胀系数差异较大等问题,使涂层内应力增大,在热循环条件下发生开裂、剥落等早期破坏<sup>[13]</sup>,因此梯度涂层应运而生。采用双辉等离子表面冶金技术(双辉技术)制

备梯度合金层存在其他方法难以比拟的优势,该技术通过离子轰击效应和扩散机制,将欲渗元素送到基体表面并形成一定厚度的冶金梯度涂层,所制备的涂层均匀致密、成分厚度可控、结合力良好<sup>[14]</sup>。本文作者课题组已经在双辉技术研究方面取得较大进展:在 Q235 钢表面制备 Fe-Al-Cr 涂层,合金元素由表及里呈梯度分布,涂层在高温氧化条件下表现出优异的抗氧化腐蚀性和自修复功能<sup>[15]</sup>。不锈钢表面等离子冶金制备的 Ni-Cr 涂层,与基体呈现良好冶金结合且耐腐蚀性明显提高<sup>[16]</sup>。对 TA15 合金进行 Cr-Si 复合渗处理,所得渗层均匀致密,具有较好的抗高温氧化及耐热腐蚀性能<sup>[17]</sup>。双辉技术已经在制备功能梯度涂层方面发挥出举足轻重的作用。磁控溅射技术是目前发展较为成熟的薄膜沉积技术之一,凭借其“高温低速”、镀膜密度高、附着性好等特点,在材料表面改性领域应用广泛。

Al 元素氧化后能形成连续致密的氧化膜,对于提高合金基体抗高温氧化性能具有有益效果。Cr 元素是改善合金耐高温氧化及热腐蚀的有效元素,且 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在腐蚀盐中先于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生碱性溶解,这在一定程度上有利于致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成,提高基体的高温氧化及热腐蚀抗力<sup>[18-19]</sup>。因此,Al-Cr 涂层被认为是很有潜力的抗氧化及耐腐蚀材料。已有研究报道,先渗 Cr 后渗 Al 能制备出均匀致密、抗热腐蚀性能良好的涂层<sup>[20]</sup>。基于此,本课题首先利用双辉技术在 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金表面渗 Cr,再在渗 Cr 层表面采用磁控溅射技术制备镀 Al 层,最后通过真空热处理形成 Al-Cr 复合涂层,研究试样在不同温度 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐中的热腐蚀行为,分析腐蚀机理,为进一步拓展 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金的适用范围提供一定的实践经验和理论指导。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

基材材料为北京钢铁研究院研制的 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金,名义成分为 Ti-22Al-25Nb(原子数分数),化学成分见表 1。将其线切割成 15 mm×15 mm×4 mm,

表 1 Ti<sub>2</sub>AlNb 的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy

wt%				
Ti	Al	Nb	O	N
Bal.	10.82	42.12	0.034	0.054

打磨抛光后,在无水乙醇中超声清洗 15 min,烘干备用。

### 1.2 涂层的制备

首先利用 DBY500 型双辉等离子表面冶金尺寸炉在 Ti<sub>2</sub>AlNb 表面制备 Cr 涂层,以纯 Cr 靶(尺寸  $\phi 100\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ,纯度 99.99%)作源极, Ti<sub>2</sub>AlNb 合金作工件极,工作气体为氩气,具体工艺参数见表 2。再利用 DBY501 型磁控溅射炉在渗 Cr 层表面沉积 Al 涂层,基片与阳极相连,纯 Al 靶( $\phi 100\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ,纯度 99.99%)与阴极相连,溅射过程持续通入氩气,具体工艺参数见表 3。双辉等离子表面冶金及磁控溅射技术的原理及方法见文献[21-22]。渗镀结束后,将涂层试样放入 600 °C 真空热处理炉中扩散退火 6 h。

表 2 双辉等离子表面渗铬工艺参数

Tab.2 Parameter of double-glow plasma surface chromizing

Source voltage/V	Workpiece voltage/V	Working air pressure /Pa	Inter-electrode distance/mm	Soaking time/h
920	400	40	15~20	3.5

表 3 磁控溅射镀铝工艺参数

Tab.3 The aluminizing parameter of magnetron sputtering

Vacuum degree /Pa	Working air pressure /Pa	Working bias /V	RF power /W	Inter-electrode distance/m	Time /h	Argon flow/(mL·min <sup>-1</sup> )
$5\times 10^{-4}$	0.5	35~38	180	20~25	3	30

### 1.3 热腐蚀试验

热腐蚀试验通过涂盐法来实施,试验温度分别为 750、850、950 °C。将基体和涂层试样分为三组并预热,在其表面涂刷饱和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液,平均涂盐量为 3~5 mg/cm<sup>2</sup>。上述涂盐试样分别放入 3 个不同温度的 SX-49 型箱式电阻炉中进行热腐蚀试验,每 10 h 取出静置冷却,随后在沸水中去除残留盐分,烘干称量并观察宏观形貌。然后重新涂盐,继续下一周期试验,直至试验时间达 100 h。

试验过程中使用精度为 0.1 mg 的 FA1004 型分析天平称量,记录试样质量变化  $\Delta W$  (mg/cm<sup>2</sup>) 与腐蚀时间  $t$  的关系,绘制腐蚀动力学曲线。使用带能谱分析的 Quanta200 型扫描电子显微镜和 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪,对腐蚀产物进行观察分析。

## 2 结果及讨论

### 2.1 Al/Cr 复合涂层的组织结构

图 1 为 Al/Cr 复合涂层的形貌及相应成分分布。

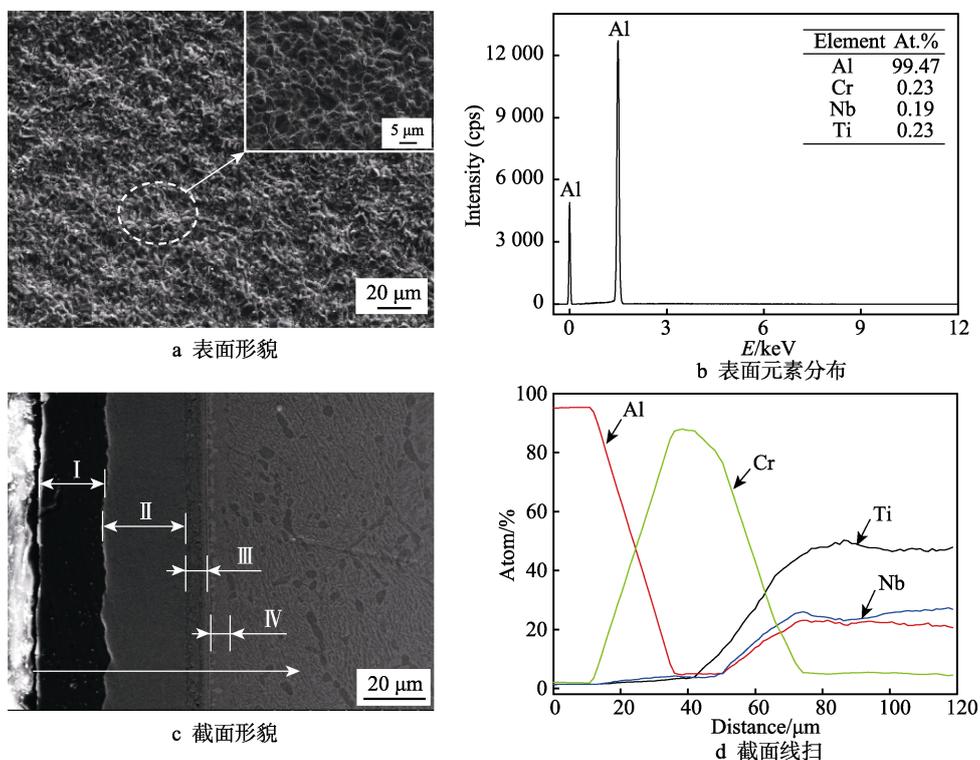


图 1 Al/Cr 复合涂层的形貌及对应成分分布

Fig.1 Morphologies and EDS results of Al/Cr composite coating: a) surface morphology; b) EDS results; c) cross-section morphology; d) EDS line scan results

由图 1a 可以看出, 涂层表面组织较致密, 由“短棒状”颗粒堆叠而成, 并存在轻微的“丘陵状”起伏。在较高倍数下观察, 颗粒间紧密相连, 无孔隙、裂纹等缺陷。相应能谱表明, 涂层外表面主要元素为 Al, 此外还有微量的 Cr、Nb、Ti。由图 1c、d 可知, 复合涂层截面均匀致密, 无孔隙、裂纹等缺陷, 涂层间存在清晰的界面, 涂层厚度约为 73 μm, 由表及里可明显分为四层: (I)Al 沉积层, (II)Al/Cr 合金层, (III)Cr 沉积层, (IV)Cr 扩散层。Al、Cr 沉积层中元素含量保持不变, 而合金层及扩散层元素成分呈梯度变化, 其中双辉渗 Cr 形成的 Cr 扩散层中元素的冶金梯度分布有利于增强膜基结合力, 防止涂层剥落。

图 2 为合金表面 Al/Cr 复合涂层 X 射线分析结果, 涂层表面主要物相为 Al、Ti<sub>3</sub>Al 及 Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub>, 且纯 Al 相的衍射峰最强, 具有高穿透能力的 X 射线能检测到涂层内部 Ti<sub>3</sub>Al、Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub> 的存在, 这两种物相有利于提高涂层的抗热腐蚀性能。此外, 以上两种物相正好与图 1b 中 Ti、Cr 元素的出现相对应。

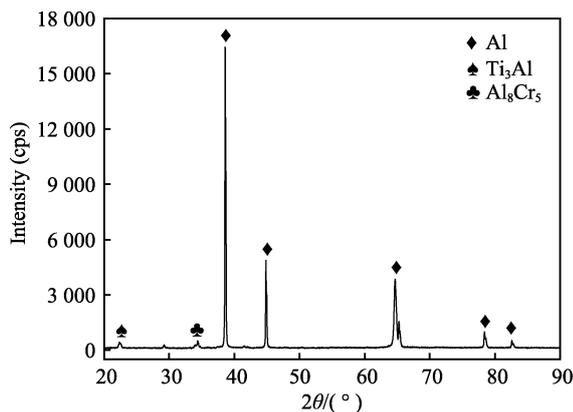


图 2 Al/Cr 复合涂层的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD pattern of Al/Cr composite coating

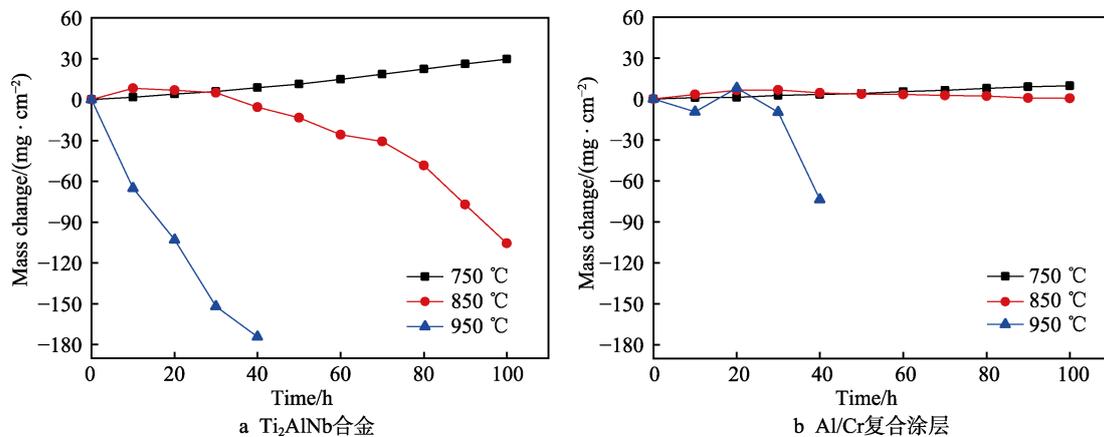


图 3 不同温度下的热腐蚀动力学曲线  
Fig.3 Hot corrosion kinetic curves at different temperature: a) Ti<sub>2</sub>AlNb alloy; a) Al/Cr composite coating

### 2.3 Al/Cr 复合涂层热腐蚀产物分析

图 4 为 Al/Cr 复合涂层不同温度热腐蚀后的表面

### 2.2 腐蚀动力学分析

图 3 为基体和涂层试样不同温度下的腐蚀动力学曲线。对于 Ti<sub>2</sub>AlNb 基体而言, 随着热腐蚀温度的升高, 基体出现明显失重。在 750 °C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐腐蚀过程中, 基体腐蚀增重随时间延长不断增加, 动力学曲线呈现近直线上上升趋势; 在 850 °C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐环境中, 合金基体在腐蚀初期出现轻微增重现象, 但在 20 h 后腐蚀产物剥落, 曲线呈现负增长, 且腐蚀速率逐渐增加, 100 h 时基体失重达 105.652 mg/cm<sup>2</sup>; 在 950 °C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐环境下热腐蚀 40 h 后, Ti<sub>2</sub>AlNb 基体腐蚀失重已达到 174.210 mg/cm<sup>2</sup>, 表明合金在该温度下腐蚀破坏严重。

Al/Cr 复合涂层试样的热腐蚀动力学曲线如图 3b 所示。相对基体来说, 涂层保护作用明显, 且在 750~850 °C 时表现出较好的抵抗热腐蚀能力。涂层试样经 750 °C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐热腐蚀后, 由于致密氧化膜的阻挡作用, 整个腐蚀过程仅发生轻微的腐蚀增重现象。当热腐蚀温度达到 850 °C 时, 动力学曲线呈现轻微起伏最后趋于平缓, 100 h 之后腐蚀增重仅 0.525 mg/cm<sup>2</sup>, 复合涂层起到良好的抵抗热腐蚀作用, 合金基体得到了有效保护。在 950 °C 腐蚀盐环境中进行热腐蚀试验后, 相比低温热腐蚀, 动力学曲线出现了较大波动, 并在 30 h 后急剧失重, 仅经历 40 h 熔盐腐蚀后, 试样失重达 73.571 mg/cm<sup>2</sup>, 涂层耐热腐蚀能力减弱。950 °C 腐蚀动力学曲线出现较大波动是由于: 高温热腐蚀条件下, 试样腐蚀程度加剧, 复合涂层迅速发生氧化膜的生成-碱性溶解-再析出过程, 疏松氧化物新相防护能力较弱且使涂层内应力增加, 为腐蚀性原子侵入基体提供通道。但具有 Al/Cr 涂层保护的试样耐热腐蚀能力仍高于合金基体。

XRD 图谱, 可以看出, 750 °C 时 Al/Cr 涂层腐蚀产物主要为 AlCr<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 还出现少量 Cr<sub>2</sub>Nb 及 TiO<sub>2</sub> 衍射峰, TiO<sub>2</sub> 的出现是基体中较高活性的 Ti 扩

散至表面层发生氧化所致,涂层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为基体提供腐蚀防护作用。随腐蚀温度的升高,  $850\text{ }^\circ\text{C}$  硫酸钠盐腐蚀后,涂层中出现  $\text{Cr}$ 、 $\text{AlNb}_2$ 、 $\text{NaAlO}_2$  等相,氧化物部分发生碱性溶解,存在少量硫化物  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,表明腐蚀盐中的 S 已经沿涂层缺陷处向内部扩散。 $950\text{ }^\circ\text{C}$  热腐蚀 40 h 后,腐蚀产物主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衍射峰为主峰,还检测到  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlS}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等多种物相,说明此时 S、Na、O 等介

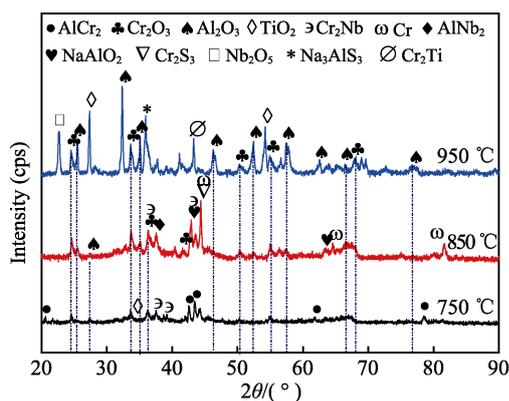


图4 Al/Cr 复合涂层试样不同温度热腐蚀后的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of Al/Cr composite coating after hot corrosion test at different temperature

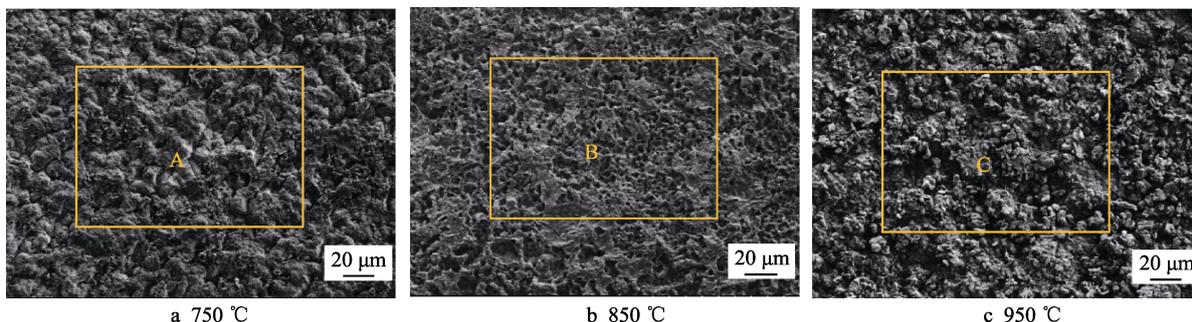


图5 Al/Cr 复合涂层试样不同温度热腐蚀后的表面形貌  
Fig.5 Surface morphologies of Al/Cr composite coating after hot corrosion test at different temperature

表4 Al/Cr 复合涂层试样在不同温度热腐蚀后表面能谱分析结果

Tab.4 EDS analysis of Al/Cr coating after hot corrosion test at different temperature

Area	O	Al	Cr	Na	Nb	Ti	S	at. %
A	63.28	31.26	3.47	1.01	0.79	0.17	0.01	
B	63.03	32.72	2.65	0.80	0.63	0.17		
C	63.13	30.80	4.24	0.62	0.94	0.27		

Al/Cr 复合涂层试样不同温度热腐蚀后的截面形貌及相应线扫结果如图 6 所示。低温热腐蚀 ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ ) 后,涂层厚度增加并出现明显分层现象,但在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  高温热腐蚀条件下,试样腐蚀程度加剧且由于腐蚀产物剥落严重,涂层厚度并未出现明显变化。但总体而言,涂层依旧和基体保持良好的结合,内部扩散层均匀致密,一定程度上阻止了腐蚀介质侵

质穿过膜层进入基体,Al/Cr 涂层的抗腐蚀能力降低。

## 2.4 Al/Cr 复合涂层热腐蚀后的微观形貌

图 5 为 Al/Cr 复合涂层试样在  $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$  热腐蚀 100 h,  $950\text{ }^\circ\text{C}$  热腐蚀 40 h 后的表面形貌。相比原始涂层,  $750\text{ }^\circ\text{C}$  热腐蚀后,膜层表面变得粗糙,呈现高低起伏,并伴随少许腐蚀坑,但涂层整体上保持致密,没有出现贯穿性的横向裂纹,具备较好的热腐蚀保护作用。经  $850\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐腐蚀后,涂层组织结构呈现蜂窝状,腐蚀坑进一步增多,但总体上表层氧化皮依然包覆完好,未发现明显裂纹,复合涂层能阻止氧气及腐蚀性介质深入涂层内部,抗热腐蚀性能良好。随着温度的升高,Al/Cr 涂层在  $950\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐环境中腐蚀 40 h 后,表面颗粒呈团簇状分布,出现大范围较深的腐蚀凹坑,腐蚀产物疏松易剥落,涂层腐蚀防护性能较差。

复合涂层相应的表面能谱分析结果如表 4 所示。EDS 分析结果表明,涂层试样热腐蚀后的腐蚀产物主要含 O、Al、Cr 及少量的 Na、Nb、Ti、S 元素,而  $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $950\text{ }^\circ\text{C}$  均未检测到 S 元素的存在,这可能是由于其含量较低所致,涂层主要依靠  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  混合氧化膜起到腐蚀防护作用。

入基体。由图 6a、b 可以看出,  $750\text{ }^\circ\text{C}$  热腐蚀后,由于少许腐蚀产物的剥落,涂层表面存在部分碎裂的颗粒,但内部依旧完整致密,具有一定的耐热腐蚀性能。结合能谱分析,涂层中存在足够的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保护基体免受腐蚀介质的侵蚀。根据图 6c、d,经  $850\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐腐蚀后,Al/Cr 涂层截面均匀致密,无孔洞裂纹等缺陷。相应能谱表明,与  $750\text{ }^\circ\text{C}$  相比,涂层表面 Al 元素含量基本不变, Cr 含量较高, O 含量较低,复合涂层能很好地阻碍 O 及腐蚀性介质向合金内部扩散,表现出良好的热腐蚀抗力。由图 6e、f 可知,  $950\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  盐热腐蚀 40 h 后,涂层外表面已经被腐蚀,呈现白亮暗斑状,表面氧化层出现脱落并与中间层间产生空隙,此时 Cr 的沉积层及扩散层起到保护基体作用;涂层中 O 含量较高,且 O 向内部扩散至基体表面,说明  $950\text{ }^\circ\text{C}$  腐蚀盐环境中复合涂层防护作用减弱。

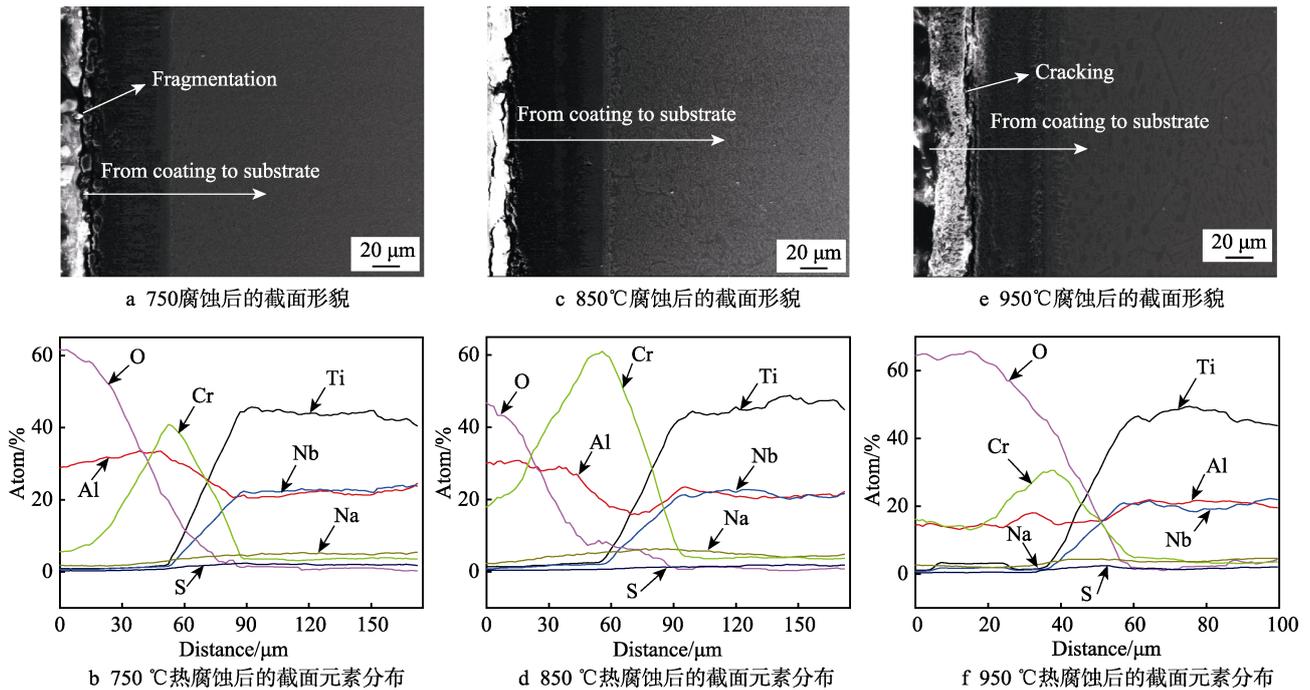


图 6 Al/Cr 复合涂层试样不同温度热腐蚀后的截面形貌及能谱

Fig.6 Cross-section morphologies and EDS results of Al/Cr coating after hot corrosion at different temperature: a),b) Cross-section morphologies and EDS results of Al/Cr coating after hot corrosion at 750 °C; c),d) Cross-section morphologies and EDS results of Al/Cr coating after hot corrosion at 850 °C; e),f) Cross-section morphologies and EDS results of Al/Cr coating after hot corrosion at 950 °C

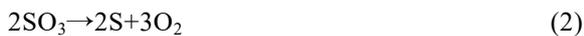
### 2.5 热腐蚀机理分析

由于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 熔点为 884 °C，在该温度以下 (750~850 °C) 进行热腐蚀实验时，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐处于固态，Al/Cr 涂层试样腐蚀程度较轻；而当温度达到 950 °C 时，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐处于熔融态，腐蚀破坏能力增强，涂层热腐蚀抗力显著下降。Al/Cr 涂层的热腐蚀机理模型如图 7 所示。

Al/Cr 复合涂层在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐中的热腐蚀过程，是碱性溶解<sup>[22]</sup>与硫化反应<sup>[24]</sup>共同作用的结果。热腐蚀条件下 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 腐蚀盐可分解为碱性组分 Na<sub>2</sub>O 和酸性组分 SO<sub>3</sub>：



其中，SO<sub>3</sub> 进一步分解产生 S 和 O<sub>2</sub>：



腐蚀过程中，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐将 Al/Cr 涂层与外部空气分隔开，氧在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐中的溶解度和扩散速度有限<sup>[24]</sup>，因此涂层体系中的氧主要来自于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的分解。热腐蚀初期，涂层表面富 Al 层率先被氧化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，以及少量向外扩散的 Cr 遇到氧形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，有效阻碍了腐蚀性介质侵入基体。但氧化膜的形成消耗了熔盐中的氧，使 Na<sub>2</sub>O 相对含量增加，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生碱性溶解：



由此使盐膜内外两侧产生碱度差，AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在熔盐中向外扩散的过程中发生分解反应：



碱性溶解导致致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜逐渐溶解减薄，重新析出疏松无保护作用的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 新相。另外，SO<sub>3</sub> 分解出来的 S 易沿涂层缺陷处向内部扩散，与向外扩散的 Cr、Ti、Nb 等元素结合形成金属硫化物，硫化物本身比较疏松，且金属离子通过硫化物的扩散系数较大，加速涂层的退化速度。

随着腐蚀的进行，当涂层中 Al 含量下降到一定程度时，富 Cr 层迅速被氧化，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在碱性熔盐环境中发生同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 类似的溶解-再析出过程  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{O}^{2-} + 3/2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}$ ，并且 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生碱性溶解的标准吉布斯自由能变化 ΔG<sup>0</sup> 更负，因此比 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更易发生碱性溶解。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的溶解使熔盐碱度下降，减缓了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解速度，降低了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的损耗，能够保证涂层中存在一定量的致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜阻止腐蚀性介质进入基体，在一定程度上使涂层表现出较好的抗热腐蚀性能。

结合以上分析，Al/Cr 涂层在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐中进行热腐蚀试验时，腐蚀初期形成以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的混合氧化膜，在一定温度下对基体具有很好的保护作用。但随着热腐蚀温度的升高及腐蚀时间的延长，致密氧化膜发生碱性溶解，形成疏松多孔且无保护能力的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 新相，这些新相在腐蚀过程中易破裂、脱落，为 O、S 等腐蚀性介质侵入基体提供通道，温度的升高使涂层剥落严重，加速了涂层的腐蚀进程，因此 Al/Cr 涂层在 950 °C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐中抵抗热腐蚀能力较差。

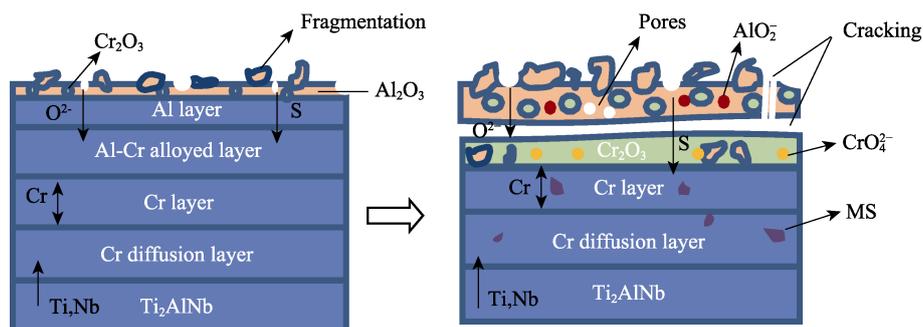


图7 Al/Cr复合涂层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 盐中的热腐蚀机理模型  
Fig.7 Hot corrosion mechanism model of Al/Cr composite coating in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

### 3 结论

1) 利用双辉等离子冶金和磁控溅射复合工艺在 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金表面制备出Al/Cr合金涂层, 涂层表面致密均匀, 无孔洞、裂纹等缺陷, 并与基体形成良好的冶金梯度结合, 厚度约为 $73\ \mu\text{m}$ , 由表及里依次分为Al沉积层、Al/Cr合金层、Cr沉积层、Cr扩散层。

2) 对于 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 基体, 随着热腐蚀温度的升高, 失重量随之增加。950℃熔盐热腐蚀40h后, 腐蚀失重已达到 $174.210\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 。对于复合涂层试样, 在750、850℃热腐蚀100h后出现轻微的增重, 涂层对基体形成了有效的保护; 而950℃熔盐腐蚀破坏能力增强, 失重达到 $73.571\ \text{mg}/\text{cm}^2$ , 涂层耐热腐蚀性能减弱。

3) Al/Cr涂层能够显著提升合金基体在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐环境中的热腐蚀抗力, 这主要归因于热腐蚀后形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合氧化膜有效阻挡了氧及腐蚀性介质向基体的侵入。同时, 扩散层的存在一方面提高了涂层与基体之间的结合, 另一方面为涂层表面形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 提供丰富的Al源和Cr源。

#### 参考文献:

- [1] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280-292.  
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, et al. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(2): 280-292.
- [2] 李忠盛, 吴护林, 张隆平, 等. 钛合金高温防护涂层制备技术研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 94-96.  
LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, ZHANG Long-ping, et al. Progress in elevated protect coating technologies of titanium alloys[J]. Surface technology, 2010, 39(3): 94-96.
- [3] 杜刚, 崔林林, 雷强, 等. O相合金 $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 的研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 37(1): 68-73.  
DU Gang, CUI Lin-lin, LEI Qiang, et al. Research and development of orthorhombic titanium aluminide[J].

Materials China, 2018, 37(1): 68-73.

- [4] 陈玮, 李晋炜, 史一宁.  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 合金及其焊接技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2015(17): 136-139.  
CHEN Wei, LI Jin-wei, SHI Yi-ning. Development of  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  alloys and welding technology[J]. Titanium alloy welding technology, 2015(17): 136-139.
- [5] MA X D, XU J H, DING W F, et al. Wear behavior of Ti(N,C)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  coated cemented carbide tools during milling  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ -based alloy[J]. Key engineering materials, 2013, 589-590: 361-365.
- [6] 隆小庆. 航空发动机高温部件热腐蚀机理的探讨[J]. 全面腐蚀控制, 2003, 17(2): 9-13.  
LONG Xiao-qing. Mechanism of hot corrosion in high temperature parts of aeroengine[J]. Total corrosion control, 2003, 17(2): 9-13.
- [7] 秦建峰, 王馨舶, 邹娇娟, 等. 热氧化提高钛及钛合金表面性能的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 1-8.  
QIN Jian-feng, WANG Xin-bo, ZOU Jiao-juan, et al. Research progress of thermal oxidation effect on improving surface properties of titanium and titanium alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 1-8.
- [8] 米丰毅, 朱圣龙. 搪瓷涂层700℃长期抗高温氧化和热腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(3): 254-258.  
MI Feng-yi, ZHU Sheng-long. Long-term high temperature oxidation and hot corrosion behavior of an enamel coating on  $\gamma$ -TiAl intermetallics at 700℃[J]. Corrosion science and protection technology, 2015, 27(3): 254-258.
- [9] 闫伟, 孙凤久, 王清江, 等.  $\text{Ti}_60$ 合金表面电弧离子镀Ti-Al-Cr(Si,Y)防护涂层的热腐蚀行为[J]. 金属学报, 2009, 45(10): 1171-1178.  
YAN Wei, SUN Feng-jiu, WANG Qing-jiang, et al. Hot corrosion behavior of arc-ion plating Ti-Al-Cr(Si,Y) coatings on  $\text{Ti}_60$  alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 2009, 45(10): 1171-1178.
- [10] LI W B, LIU L L, YANG Y F, et al. Hot corrosion behavior of  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -glass composite coating on Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy: Diffusion barrier for S and Cl[J]. Acta metallurgica sinica, 2019, 32(5): 599-606.

- [11] 张可召. 高温钛合金表面 YSZ 热障涂层性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.  
ZHANG Ke-zhao. Research on properties of YSZ thermal barrier coatings on high temperature titanium alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [12] XU Y, LIANG W P, MIAO Q, et al. Enhanced high temperature corrosion resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composite coating on  $\gamma$ -TiAl alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(4): 1075-1081.
- [13] 朱明, 李美栓, 周延春. Ti<sub>3</sub>Al 基合金表面两种 Cr<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>N (x=0.18, 0.47)涂层的热腐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(4): 306-311.  
ZHU Ming, LI Mei-shuan, ZHOU Yan-chun. Hot corrosion resistance of Cr<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>N coatings on a Ti<sub>3</sub>Al based alloy in deposited (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) molten salt at 800 °C[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 29(4): 306-311.
- [14] 刘浩宇. 材料表面技术的研究及双辉技术在防腐蚀中的应用[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(3): 26-31.  
LIU Hao-yu. Study of modern surface technology and the application of double glow discharge in anti-corrosion[J]. Total corrosion control, 2006, 20(3): 26-31.
- [15] 罗西希. 双辉等离子表面冶金技术制备 Fe-Al-Cr 合金层及其性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.  
LUO Xi-xi. Study on preparation and properties of Fe-Al-Cr Alloyed layer by double glow plasma surface metallurgy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.
- [16] 黄俊. 双辉等离子表面冶金 Ni-Cr 耐蚀钢板若干应用基础问题的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.  
HUANG Jun. Application foundation research on double glow plasma surface metallurgy Ni-Cr corrosion-resistant steel plate[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011.
- [17] 裴秋旭. TA15 合金表面 Cr-Si 合金层的高温氧化及抗热腐蚀行为研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.  
PEI Qiu-xu. Research on the high temperature oxidation and hot corrosion resistance behaviors of the Cr-Si alloy layer on the surface of TA15 alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016.
- [18] 卢旭东, 田素贵, 王涛, 等. 电弧离子镀 NiCrAlY 涂层对镍基单晶合金热腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013(4): 977-986.  
LU Xu-dong, TIAN Su-gui, WANG Tao, et al. Influence of NiCrAlY coatings by arc ion plating on hot corrosion behavior of single crystal nickel-based superalloy[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2013, 23(4): 977-986.
- [19] CHEN X H, ZHANG P Z, WEI D B, et al. Preparation and characterization of Cr/CrC multilayer on  $\gamma$ -TiAl alloy by the double glow plasma surface alloying technology[J]. Materials letters, 2018, 215: 292-295.
- [20] 鲁金涛, 朱圣龙, 王福会. Al-Cr 涂层的制备及抗热腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5): 399-402.  
LU Jin-tao, ZHU Sheng-long, WANG Fu-hui. Hot corrosion performance of Al-Cr coatings prepared by pack cementation[J]. Corrosion science and protection technology, 2011, 23(5): 399-402.
- [21] 徐重, 张艳梅, 张平则, 等. 双层辉光等离子表面冶金技术[J]. 热处理, 2009, 24(1): 1-11.  
XU Zhong, ZHANG Yan-mei, ZHANG Ping-ze, et al. Double glow plasma surface metallurg technology[J]. Heat treatment, 2009, 24(1): 1-11.
- [22] 陈海峰, 薛莹洁. 国内外磁控溅射靶材的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 56-63.  
CHEN Hai-feng, XUE Ying-jie. Research progress of magnetron sputtering target at home and abroad[J]. Surface technology, 2016, 45(10): 56-63.
- [23] BILLINGHAM J. Deposition and corrosion in gas turbines[J]. British corrosion journal, 1974, 9(1): 2-3.
- [24] 任杰. YSZ 热障涂层的热腐蚀性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.  
REN Jie. Studies on the hot corrosion resistance of YSZ thermal barrier coatings[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [25] 李文生, 王磊, 冯力, 等. 等离子喷涂 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷涂层的热腐蚀行为[J]. 兰州理工大学学报, 2017, 43(1): 5-9.  
LI Wen-sheng, WANG Lei, FENG Li, et al. Hot corrosion behavior of ceramic coating with plasma-sprayed ZrB<sub>2</sub>-SiC[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2017, 43(1): 5-9.