



Al-Cr 涂层对 TC21 合金抗氧化和热腐蚀性能的影响

任蓓蕾, 梁文萍, 缪 强, 刘 文, 陈博文, 夏金姣

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 采用双辉等离子表面渗铬和后续多弧离子镀铝处理在 TC21 合金表面制备 Al-Cr 涂层; 同时研究 Al-Cr 涂层在 850 °C 下的高温氧化行为和 850 °C 下 25%NaCl+75%Na₂SO₄(质量分数)混合盐中的热腐蚀行为。结果表明: Al-Cr 复合涂层包括表面富 Al 沉积层、中间 Al-Cr 扩散层和内侧 Cr-Ti 互扩散层。在 850 °C 氧化 100 h 后, Al-Cr 涂层表面生成致密 Al₂O₃ 膜, 对基体有很好的保护作用; 中间 Al-Cr 扩散层中 Cr 元素的存在促进 Al 的选择性氧化, 有利于涂层的后续氧化行为。在 850 °C 混合熔盐中腐蚀 100 h 后, 内部 Cr-Ti 扩散区仍保持完整, 涂层表现出较好的热腐蚀抗力。

关键词: TC21 合金; Al-Cr 涂层; 双辉等离子表面冶金; 多弧离子镀铝; 高温氧化; 热腐蚀

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

钛合金具有密度小、比强度高、耐腐蚀等优点, 在航空航天工业领域具有广阔的应用前景^[1]。然而由于钛所承受的使用温度低, 零件的高温氧化及热腐蚀问题严重, 制约了其广泛应用。TC21(Ti-6Al-2Zr-2Sn-2Mo-1.5Cr-2Nb)合金是我国在 Ti6222S 钛合金基础上自行研制的新型高强度韧性损伤容限型钛合金, 其综合力学性能较好, 目前在飞机上主要是作为飞机起落架、基体链接件、有温度要求的发动框以及机身温度最高的舱隔板材料等^[2-4]。但 TC21 合金材料也存在与其他钛合金类似的问题: 抗高温氧化力不足、耐热腐蚀性能差, 不能作为高温结构件使用。因此, 探讨在 TC21 合金表面制备高温防护涂层是一项非常有意义的工作。

吴向清等^[5]采用多弧离子镀方法在 TiAl 合金表面镀铝, 使基体合金具有优良的抗高温氧化性能, 但是单一铝层的抗热腐蚀性能有限^[6]。Cr 是提高合金耐蚀性的重要元素, 且高温氧化时, 元素 Cr 可在合金表面可形成 Cr₂O₃ 保护膜, 可延缓合金表面的进一步氧化^[7]。闫伟等^[8]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。WEI 等^[9]采用双辉等离子表面冶金技术在 TC4 表面渗铬, 650 和 750 °C 时抗氧化性能显著提高, 然而在 850 °C 氧化后内层由于

Ti 元素向外扩散传质出现大量柯肯达尔空隙。故在 TC21 钛合金表面施加 Al-Cr 涂层既提高基体的抗高温氧化性, 又提高其耐热腐蚀性能。涂层外部的 Al 氧化形成的 α -Al₂O₃ 能够有效阻挡外界的氧扩散到涂层内部及基体; 内层富 Cr 能有效降低退化速度, 提高涂层抗热腐蚀能力。目前, 吴多利等^[10]采用电弧离子镀沉积 Cr 和粉末包埋法渗 Al 的联合工艺在镍基合金表面制备的 Al-Cr 涂层显著改善基体合金的抗氧化性能, 但该方法不能准确控制涂层中的 Al、Cr 含量; 李文川等^[11]采用镀 Cr 后离子液体镀铝+热处理两步法在钢铁表面低温制备 Al-Cr 涂层, 可提高基材的抗高温氧化、抗水蒸汽腐蚀和含硫介质腐蚀, 其不足之处是等离子液价格昂贵。双辉等离子表面冶金技术制备的涂层与基体形成冶金结构, 具有渗层厚、致密性好、结合强度高、无污染等优点, 是一种新型的、有较大工程潜力的表面改性技术^[12]。多弧离子镀技术具有镀膜速率高、致密度大、附着力好等优点, 且镀膜时温度可控, 利于原子扩散, 从而在工件表面形成合金层, 提高膜层与工件的结合力^[13]。本文作者采用双辉等离子表面冶金和多弧离子镀的联合工艺, 在 TC21 合金表面先渗 Cr 后镀 Al, 对 Al-Cr 涂层的结构、抗高温氧化性能及耐热腐蚀性能进行研究讨论, 期望能为 Al-Cr 涂层的工业化应用提供理论和实验依据。与其他制备方

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51474131); 南京航空航天大学博士学位论文创新与创优基金资助项目(BCXJ14-11); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

收稿日期: 2016-05-20; **修订日期:** 2016-09-22

通信作者: 梁文萍, 教授, 博士; 电话: 025-52112626; E-mail: wpliang@nuaa.edu.cn

法相比,采用本方法得到的 Al-Cr 涂层结合力更好、涂层更均匀致密,且通过调整镀膜温度更容易获得不同组成成分的涂层。

1 实验

实验所采用的材料为锻造后的 TC21 钛合金,经电火花切割为 $14\text{ mm} \times 14\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的方形小块,对其酸洗去氧化皮、表面磨平抛光、无水乙醇清洗、烘干等预处理后备用。Cr 靶尺寸为 $100\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times \text{mm}$,纯度 99.9%。

在自制的 10 kW 多功能双层辉光离子渗金属炉中对 TC21 合金进行渗 Cr 处理,以纯 Cr 板作源极,TC21 作工件极。双辉等离子表面冶金技术的原理及方法参见文献[9]。工艺参数如下:气压 35~40 Pa,极间距 15~20 mm,源极电压 900~950 V,工件电压 350~400 V,时间 3 h,炉冷至室温。镀 Al 设备采用 DHD-8B 型多功能离子增强镀膜机,Al 靶材纯度为 99.999%。膜层沉积之前,抽真空至 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,通入氩气,采用能量 1200 V,束流 300 mA 的 Ar^+ 轰击清洗试样表面约 10 min。镀膜工艺参数如下:电弧电流 70 A,起弧电压 40 V,偏压 -300 V,极间距 30 cm,时间 90 min,多弧离子镀膜时加热温度为 250 °C。

在 SX-49 型箱式电阻炉中进行恒温氧化实验。试样放入已烧至恒量的氧化铝坩埚中,在 850 °C 静态空气中氧化,时间 100 h;每隔 10 h 依次取出,冷却,连同坩埚一起称量(所有结果均为 3 个试样的平均值)。

热腐蚀试验采用涂盐法,盐成分为 25%NaCl+75% Na_2SO_4 (质量分数)。先将试样预热,再将盐溶液均匀喷涂到试样表面,平均喷盐量为 1.5 mg/cm^2 。喷盐试样放于 850 °C 试验炉中,每隔 10 h 将试样取出,在沸水中煮去表面的盐分后称量,观察外表面,然后重新喷盐进行下一周期试验。

所用称量天平是精度为 0.1 mg 的 FA1004 型分析天平。用带能谱(EDS)的 S4800 型场发射扫描电镜(SEM)对涂层的成分变化和腐蚀形貌进行观察分析。利用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析相结构和腐蚀产物。

2 实验结果

2.1 Al-Cr 涂层的组织结构

图 1 所示为 Al-Cr 涂层的截面形貌及线扫描分析

结果。由图 1(a)可知,Al-Cr 层厚约 22 μm ,分为表面富 Al 沉积层、中间 Al-Cr 扩散层和内侧 Cr-Ti 扩散层。互扩散层起到良好的支撑过渡作用,使合金层与基体间结合紧密。另外,Al-Cr 涂层组织致密、厚度均匀,且未发现贯穿性裂纹。对 Al-Cr 涂层截面形貌进行 EDS 线扫描结果见图 1(b)。富 Al 沉积层的厚度为 4 μm ,其中 Al 含量保持不变;中间 Al-Cr 扩散层厚约 8 μm ,其中 Al 含量梯度递减,Cr 则梯度上升;内侧 Cr-Ti

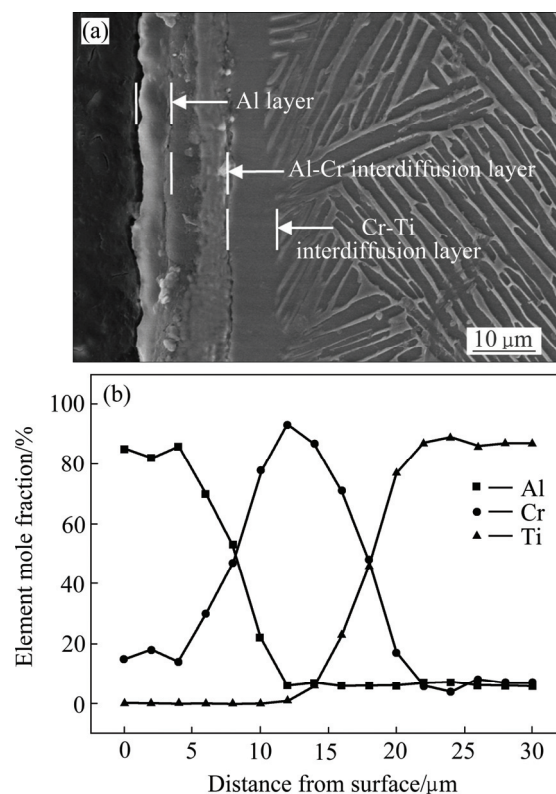


图 1 Al-Cr 涂层的截面形貌及线扫描分析结果

Fig. 1 Cross-sectional microstructure(a) and line scanning analysis(b) of Al-Cr coating

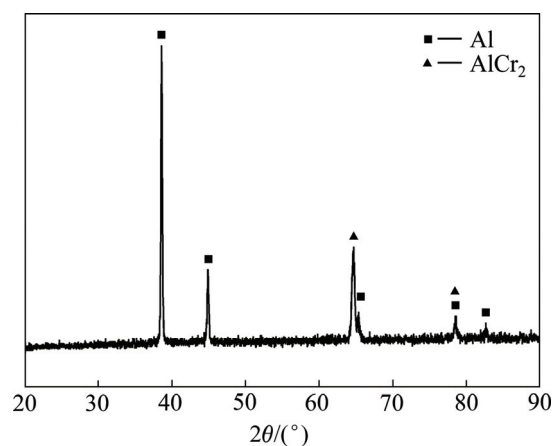


图 2 Al-Cr 涂层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of Al-Cr coating

互扩散层的厚度为 10 μm , 其中 Cr 含量梯度递减, Ti 梯度上升。可见, Al-Cr 涂层与基体是典型的冶金梯度结合。X 射线物相分析(见图 2)表明: 涂层主要由纯 Al 相和 AlCr_2 相构成, 其中, AlCr_2 相的衍射峰相对较弱。Al 元素对涂层的性能和使用寿命至关重要, AlCr_2 相中含有较高的 Cr 元素, 可以明显改善涂层的抗热腐蚀性能^[13]。

2.2 恒温氧化

TC21 合金和 Al-Cr 涂层在 850 $^{\circ}\text{C}$ 时的恒温氧化动力学曲线如图 3 所示。结果表明: 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 时 TC21 合金基体的氧化增量较大, 近似直线规律; Al-Cr 涂层试样的氧化增量很小, 100 h 后仅为 5.22 mg/cm^2 , 曲线基本满足抛物线规律, 说明 Al-Cr 涂层具有一定的抗氧化能力。在氧化初期 20 h 内, Al-Cr 涂层试样出现了较快的增量, 这可能与涂层表面 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成有关。 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种暂态氧化物^[10], 其致密性不如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 抗氧化效果比较弱, 因此在高温氧化初期 Al-Cr 涂层增量迅速。但是在高温氧化时, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会很快转变为致密性和抗氧化性更好的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在接下来整个氧化过程中涂层增量保持在稳定阶段, 氧化增量缓慢。

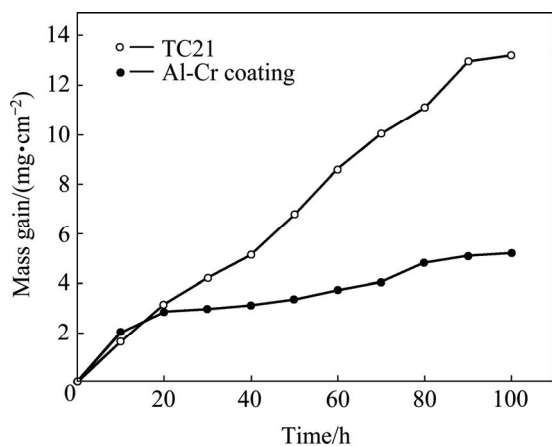


图 3 TC21 合金和 Al-Cr 涂层在 850 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温氧化动力学曲线

Fig. 3 Isothermal oxidation kinetics curves of TC21 alloy and Al-Cr coating at 850 $^{\circ}\text{C}$

图 4 所示为 TC21 合金和 Al-Cr 涂层在 850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 100 h 后的 XRD 谱。由图 4 可知, TC21 合金的表面氧化膜主要由 TiO_2 组成, 并含有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 TiO_2 为 n-型半导体^[14], 这种氧化物的生长受氧空位向外扩散控制, 将导致氧化膜的开裂和剥落, 对 TC21 合金并不能起到理想的抗氧化效果。对于 Al-Cr 涂层

来说, 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 100 h 后, 表面生成的是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, Cr_2O_3 相和 TiO_2 相, 而且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 Cr_2O_3 相的衍射峰明显高于 TiO_2 相的, 这说明随着高温氧化的进行, 涂层中依然有充足的 Al 和 Cr 存储相来保证连续致密 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cr_2O_3 氧化膜的进一步形成。

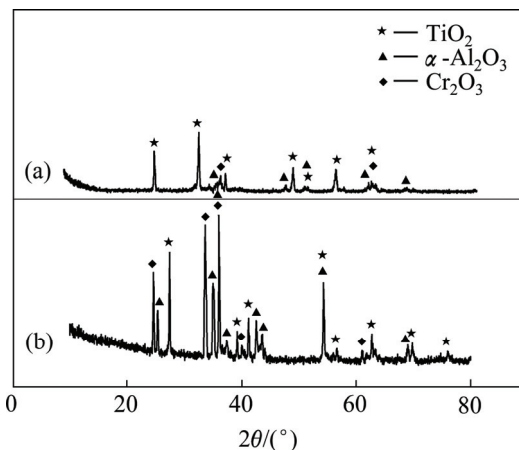


图 4 TC21 合金和 Al-Cr 涂层在 850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 100 h 后的表面 XRD 谱

Fig. 4 Surface XRD spectra of TC21 alloy(a) and Al-Cr coating(b) after oxidation at 850 $^{\circ}\text{C}$ for 100 h

图 5 所示为 TC21 合金在 850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 100 h 后的表面和截面形貌。由图 5(a)所示, TC21 合金表面出现大片的剥落, 且表面氧化膜呈粗大颗粒状。结合 XRD 分析结果(见图 4), 其氧化膜主要是粗大金红石型 TiO_2 。在图 4(b)中, TC21 合金基体的氧化层中出现大量开裂和剥落, 随着氧化时间的延长, 氧可通过裂纹和孔洞向基体内部扩展, 加快了基体的氧化。

图 6 所示为 Al-Cr 涂层在 850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 100 h 后的表面和截面形貌。由图 6(a)可知, Al-Cr 涂层氧化后的表面较为平整, 且未产生裂纹。而在 850 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 100 h 后(见图 6(b)), Al-Cr 涂层出现交叠层状氧化结构, 由表及里可分为 5 个区域: 1) 连续致密的氧化膜; 2) 中间氧化层 I; 3) 中间氧化层 II; 4) 析出相区; 5) Cr-Ti 扩散层区。在高温氧化时, 表面较高的 Al 浓度氧化生成具有保护性的 Al_2O_3 膜, 且在 Al_2O_3 膜中夹杂粗大的 TiO_2 。中间氧化层 I 为致密的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的混合氧化物, 主要由 Al-Cr 扩散层氧化后形成。中间氧化层 II 主要是 TiO_2 和 Cr_2O_3 的混合氧化物, Al 含量不足以形成致密的氧化膜, Al_2O_3 以颗粒状镶嵌于混合氧化物中。Cr 的扩散和 Ti 的贫化造成大量 $\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Al})_2$ 相析出在混合氧化膜下。 $\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Al})_2$ 析出相的形成能够阻碍 Al-Cr 涂层中的 Al 元素向基体扩散, 促进 Al 的选择性氧化, 因此, Cr 的加入对 Al-Cr 涂层的抗氧化

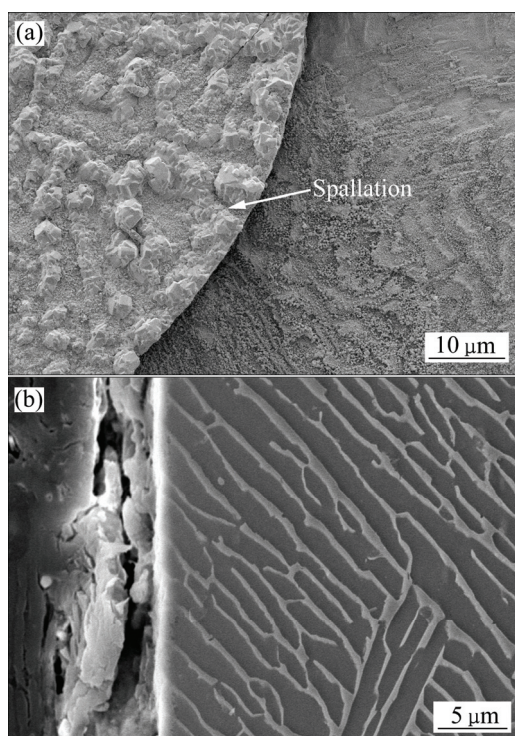


图 5 TC21 合金在 850 °C 氧化 100 h 后的表面和截面形貌
Fig. 5 Morphologies of TC21 alloy after oxidation at 850 °C for 100 h: (a) Surface; (b) Cross-section

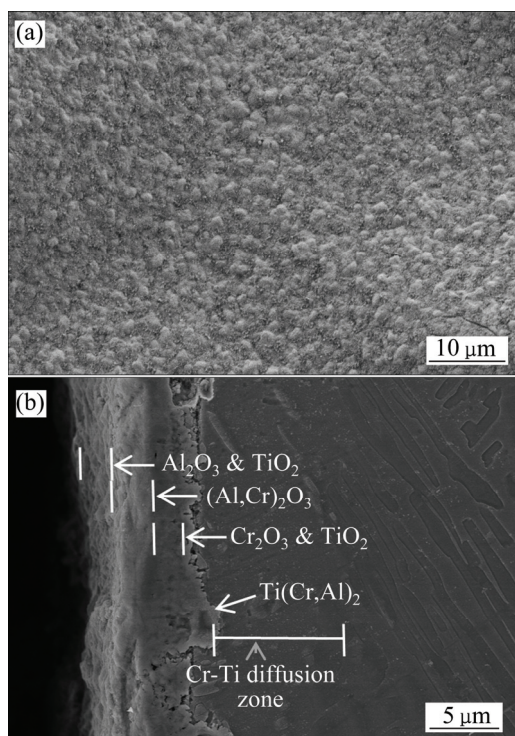


图 6 Al-Cr 涂层在 850 °C 氧化 100 h 后的表面和截面形貌
Fig. 6 Morphologies of Al-Cr coating after oxidation at 850 °C for 100 h: (a) Surface; (b) Cross-section

能力有一定益处。析出相区以下是 Cr-Ti 扩散层区, 与氧化前的涂层(见图 1(a))相比, Cr-Ti 扩散层无明显变化, 表明氧的扩散侵入仍处于 Al-Cr 扩散区内。

2.3 热腐蚀

TC21 合金和 Al-Cr 涂层在 850 °C 时的 25%NaCl+75%Na₂SO₄ 混合盐中的腐蚀动力学曲线如图 7 所示。由图 7 可知, TC21 合金基体的腐蚀损失量较大, 表现出较差的抗热腐蚀能力。腐蚀 10 h 后, TC21 合金基体开始减量, 表明腐蚀产物已经开始剥落。而 Al-Cr 涂层试样在相同条件下进行热腐蚀实验, 初期增量较少, 表现出良好的耐热腐蚀性能, 但在腐蚀 50 h 后, 腐蚀增量变缓, 出现轻微的质量损失现象, 说明随着时间的延长, 腐蚀加剧。从动力学曲线看, TC21 合金基体表面渗镀 Al-Cr 涂层后, 其抗热腐蚀性能远优于基体的。

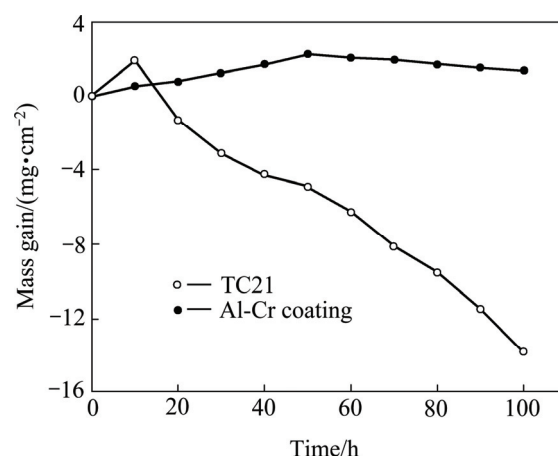


图 7 TC21 合金和 Al-Cr 涂层在 850 °C 25%NaCl+75%Na₂SO₄ 混合盐中的热腐蚀动力学曲线

Fig. 7 Hot corrosion dynamic curves of TC21 alloy and Al-Cr coating in 25%NaCl+75%Na₂SO₄ salt at 850 °C

TC21 合金和 Al-Cr 涂层试样在 850 °C 下热腐蚀 100 h 后表面的 XRD 谱见图 8。由图 8 可见, TC21 合金的腐蚀产物与氧化产物类似, 主要是金红石结构(四方晶系)的 TiO₂, 同时也检测到极少量的 α -Al₂O₃。此外, 腐蚀产物中存在一些高温氧化试验中没有的钛酸钠(Na₄TiO₄)和硫酸钠(Na₂S₂O₃)盐。而 Al-Cr 涂层试样腐蚀 100 h 以后, 腐蚀产物中 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 的衍射峰最强, TiO₂ 的次之, Na₂CrO₄ 和 NaAlO₂ 的衍射峰相对较弱。可以推断, 由于 Al-Cr 涂层在腐蚀过程中形成连续的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 氧化膜, 从而表现出较好的抗热腐蚀性能; 但粗大的 TiO₂ 对涂层长时间的抗腐蚀性能是非常不利的, 此推断与腐蚀动力学曲线的趋势相吻合。

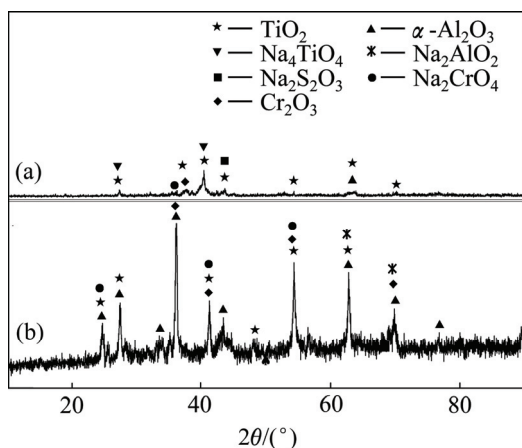


图 8 TC21 合金和 Al-Cr 涂层热腐蚀后的表面 XRD 谱

Fig. 8 Surface XRD spectra of TC21 alloy(a) and Al-Cr coating(b) after hot corrosion

图 9 所示为 TC21 合金试样在 850 °C 条件下热腐蚀 100 h 后的表面和截面形貌。由图 9(a)可知, TC21 合金经 25 %NaCl+75 %Na₂SO₄ 混合盐腐蚀 100 h 后, 表面发生大面积剥落, 说明其腐蚀产物粘附性较差。同时, 在表面剥落区观察到大量腐蚀坑。由图 9(b)可见, TC21 合金的腐蚀层很厚, 而且有明显的孔洞和裂纹。此外, 观察到大量的内氧化和内硫化, 硫化物主要分布在基体与氧化物的交界处及疏松氧化物之中。

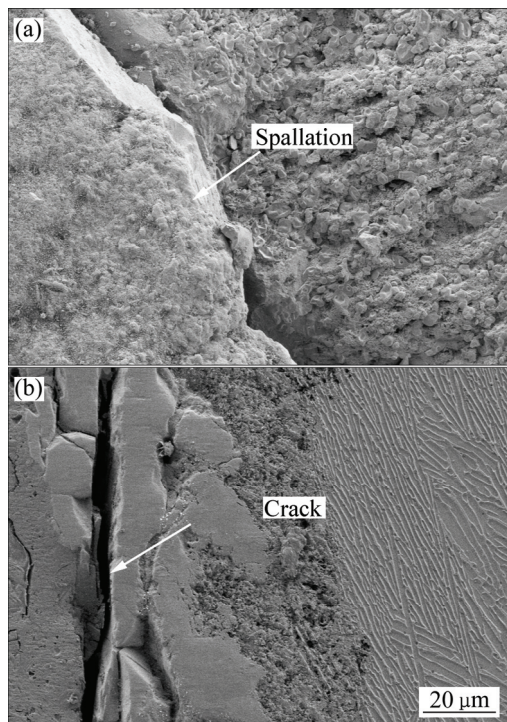


图 9 TC21 合金热腐蚀 100 h 后的表面和截面形貌

Fig. 9 Morphologies of TC21 alloy after hot corrosion for 100 h: (a) Surface; (b) Cross-section

图 10 所示为 Al-Cr 涂层试样在 850 °C 条件下热腐蚀 100 h 后的表面和截面形貌。显而易见, 与图 9(a)相比, 图 10(a)表面腐蚀层较致密, 且没有明显的剥落痕迹, 说明 Al-Cr 涂层腐蚀产物与基体结合比较牢固, 可在一定程度上对腐蚀介质的入侵起阻挡作用。能谱分析, 腐蚀产物由层片状的 Cr₂O₃ 和针叶状的 Al₂O₃ 组成, 此结论与 XRD 结果基本相符。从图 10(b)可见, Al-Cr 涂层的腐蚀产物较完整, 没有出现裂纹, 惟个别区域发生片状侵蚀。结合前面动力学和腐蚀表面形貌, 不难看出, 虽然 Al-Cr 涂层局部区域遭到破坏, 但内层组织完整, 说明其仍具有一定的腐蚀抗力。

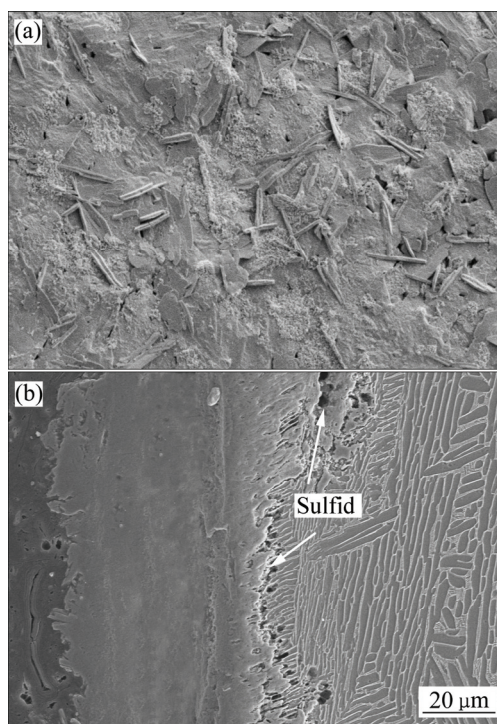


图 10 Al-Cr 涂层热腐蚀 100 h 后的表面和截面形貌

Fig. 10 Morphologies of Al-Cr coating after hot corrosion for 100 h: (a) Surface; (b) Cross-section

3 分析与讨论

3.1 氧化机理分析

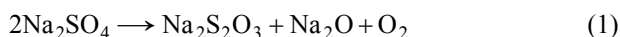
TC21 合金基体在 850 °C 氧化 100 h 后, 表面生成以 TiO₂ 为主的氧化物, 结构疏松, 抗氧化性能差; 而 Al-Cr 涂层的高温氧化过程既是保护性氧化膜的形成与退化, 又有元素间相互扩散的过程。

在高温静止空气中, Al-Cr 涂层表面的富 Al 沉积层在较高氧分压下能快速形成一层致密的保护性 Al₂O₃ 膜, 因此, 在氧化初期 20 h 内, 氧化速度增长

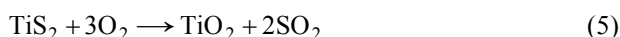
较快(见图3)。随着氧化时间的延长,沉积层不断提供足够的 Al 与 O 反应,导致 Al_2O_3 膜的厚度不断增加,对 O 的阻碍作用增强,氧化速率逐渐变缓。基体中的 Ti 原子由于其较高的活性,且可被 Cr 原子携带向外扩散,因此部分 Ti 原子穿过扩散层,在表面被氧化成 TiO_2 ,夹杂在 Al_2O_3 膜中。这种“携带扩散”的现象最早于 Ag-Cu 合金氧化过程中被发现^[15]。Cr 外扩散,遇到 O 被氧化成 Cr_2O_3 。继续氧化,富 Al 沉积层中的 Al 被不断消耗,Al 含量不足以形成致密的氧化膜, Al_2O_3 以颗粒状镶嵌于 Cr_2O_3 中。Cr 的扩散和 Ti 的贫化造成大量 $\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2$ 相析出于混合氧化膜下。析出相区以下是 Cr-Ti 扩散层区,表明氧的扩散侵入仍处于 Al-Cr 互扩散区内;氧化机制仍是 Al, Cr 和基体元素 Ti 的外扩散生长形成氧化膜为主。

3.2 腐蚀机制研究

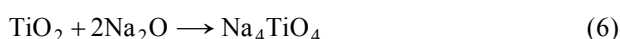
NaCl 的熔点是 $801\text{ }^\circ\text{C}$, Na_2SO_4 的熔点是 $884\text{ }^\circ\text{C}$,当形成 25%NaCl+75% Na_2SO_4 的混合体系时,其熔点降低,因此,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行腐蚀实验时盐膜处于熔融状态。热腐蚀在空气下进行,首先发生的是试样表面的氧化。TC21 合金中 Ti 含量约高达 84%,热腐蚀表面氧化产物主要是 TiO_2 膜。该氧化物膜阻断了盐膜与合金基体的接触,对合金有保护作用,此时腐蚀动力学曲线表现为增量较快的特征。但是氧化物的形成会使氧化物/基体界面的氧分压降低,存在如下平衡^[16]:



生成的 S 通过氧化膜进入基体,可生成硫化物。硫化物一方面破坏基体的元素组成,另一方面比单质 Ti 更易氧化,形成疏松不连续的氧化产物。



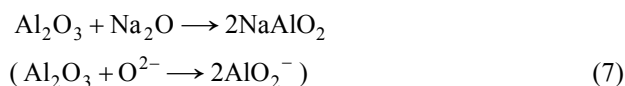
另外,部分生成的 TiO_2 将与 Na_2O 发生如下反应,即



由于熔盐中 NaCl 的加入,Cl⁻增加氧化皮的生长应力,降低附着力,使氧化膜易于开裂。另外氯还可能与基体元素中的 Al 形成低熔点,强挥发性的 AlCl_3 氯化物^[16],不仅消耗基体中的 Al 元素,且使氧化膜更疏松多孔,从而使 TC21 合金的抗热腐蚀性能大大

降低。

对 Al-Cr 涂层试样表面和截面的观察及对腐蚀产物的分析表明,在熔盐腐蚀实验条件下,涂层表面 Al 元素与 O_2 率先反应,形成了 Al_2O_3 氧化膜,可以阻止硫蚀的发展,有效地保护 TC21 合金基体。需要说明的是,短期内涂层对基体有很好的保护作用,但是随着腐蚀时间的延长, Al_2O_3 膜发生碱性溶解,即



AlO_2^- 相外扩散到氧化膜表面发生分解反应:

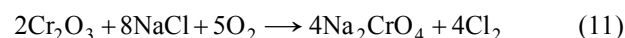
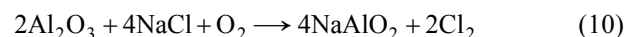


O^{2-} 向盐膜/氧化膜界面扩散,继续溶解 Al_2O_3 膜,并使反应循环进行。S 则不断通过氧化膜存在缺陷的地方向涂层扩散,形成金属硫化物(见图10(b))。另外,S 元素入侵形成金属硫化物存在自催化过程,所以 S 在没有进一步的供应下,仍能继续侵入到涂层的扩散区,发生反应(4)。由于 TiS_2 的稳定性较低,将进一步在涂层的内部发生如下反应:



因此,涂层中 Cr 元素不断被消耗,不利于 Cr_2O_3 保护膜的形成;由于硫化物是过渡产物而且在腐蚀产物底层的缺陷处,因此在 XRD 分析结果中并没有发现硫化物。

Cl⁻ 的加入使 Al_2O_3 氧化膜疏松多孔, O_2 会进入次表层生成 Cr_2O_3 膜,而 Cr_2O_3 膜在氯离子作用下会发生开裂及剥落,从而失去保护作用^[17],即



反应式(10)和(11)生成的 Cl_2 可以沿着孔隙向涂层内部渗透并与 Al-Cr 扩散层中的 Al/Cr 发生反应生成挥发性产物 $\text{AlCl}_3/\text{CrCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{CrCl}_3$ 向外扩散并可与 O_2 反应生成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, 并又产生 Cl_2 , 如此反应循环发生,使 Al/Cr 元素大量消耗,腐蚀加速。

然而纵观 Al-Cr 涂层腐蚀后的截面组织,在涂层内层仍有较厚的 Cr-Ti 扩散区,阻碍 S 向基体扩散,表明此时的 Al-Cr 涂层仍然具有很好的热腐蚀抗力。

4 结论

1) 采用双辉等离子表面渗铬和多弧离子镀铝的联合工艺在 TC21 合金表面制备 Al-Cr 涂层。涂层组

织致密,与基体结合良好,可明显分为3个区域:表面富Al沉积层、中间Al-Cr扩散层和内侧Cr-Ti互扩散层。XRD分析结果表明,涂层表面主要由纯Al相和AlCr₂相组成。

2) 在850℃氧化条件下,Al-Cr涂层的抗氧化性能明显优于TC21合金基体的。其抗氧化性能优良源于外表面生成致密的Al₂O₃膜,阻碍氧向内部扩散;而中间Al-Cr扩散层的存在促进Al的选择性氧化,使涂层的退化以Al的消耗为主。

3) 在850℃ 25%NaCl+75%Na₂SO₄熔盐中腐蚀100 h后,Al-Cr涂层表面局部区域遭到破坏,但腐蚀截面较完整,未出现裂纹,说明涂层仍然具有较好的耐热腐蚀性能。涂层试样的腐蚀产物主要是Cr₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, Na₂CrO₄和NaAlO₂等。

REFERENCES

- [1] 金和喜,魏克湘,李建明,周建宇,彭文静. 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, ZHOU Jian-yu, PENG Wen-jing. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 280-292.
- [2] SHI Zhi-feng, GUO Hong-zhen, LIU Rui, WANG Xiao-chen, YAO Ze-kun. Microstructure and mechanical properties of TC21 titanium alloy by near-isothermal forging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 72-79.
- [3] SHI Zhi-feng, GUO Hong-zhen, HAN Jin-yang, YAO Ze-kun. Microstructure and mechanical properties of TC21 titanium alloy after heat treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2882-2889.
- [4] SHAO Hui, ZHAO Yong-qing, GE Peng, ZENG Wei-dong. In-situ SEM observations of tensile deformation of the lamellar microstructure in TC21 titanium alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2013, 559: 515-519.
- [5] 吴向清,杨志成,谢发勤,田进. 扩散处理对离子镀铝TiAl合金高温氧化性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(6): 115-119.
WU Xiang-qing, YANG Zhi-cheng, XIE Fa-qin, TIAN Jin. Effect of diffusion treatment on high temperature oxidation property of multi-arc ion plating aluminum coatings on TiAl alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(6): 115-119.
- [6] 李猛进,孙晓峰,管恒荣,姜晓霞,胡壮麒. (Ni, Pd)Al涂层的高温热腐蚀[J]. 金属学报, 2004, 40(7): 773-778.
LI Meng-jin, SUN Xiao-feng, GUAN Heng-rong, JIANG Xiao-xia, HU Zhuang-qi. High temperature hot corrosion behavior of (Ni, Pd)Al coating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(7): 773-778.
- [7] 卢旭东,田素贵,王涛,朱德刚. 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, 23(4): 977-986.
LU Xu-dong, TIAN Su-gui, WANG Tao, ZHU De-gang. Influence of NiCrAlY coatings by arc ion plating on hot corrosion behaviour of single crystal nickel-based superalloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 977-986.
- [8] 闫伟,孙凤久,王清江,刘建荣,陈志勇,李少强. 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[J]. 金属学报, 2009(10): 1171-1178.
YAN Wei, SUN Feng-jiu, WANG Qing-jiang, LIU Jian-rong, CHEN Zhi-yong, LI Shao-qiang. Hot corrosion behavior of arc-ion plating Ti-Al-Cr(Si,Y) coatings on Ti60 alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009(10): 1171-1178.
- [9] WEI Dong-Bo, ZHANG Ping-Ze, YAO Zheng-Jun, Liang Wen-Ping, Miao Qiang, Xu Zhong. Oxidation of double-glow plasma chromising coating on TC4 titanium alloys[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 43-50.
- [10] 吴多利,姜肃猛,范其香,宫骏,孙超. 镍基高温合金Al-Cr涂层的恒温氧化行为[J]. 金属学报, 2014, 50(10): 1170-1178.
WU Duo-li, JIANG Su-meng, FAN Qi-xiang, GONG Jun, SUN Chao. Isothermal oxidation behavior of Al-Cr coating on Ni-based superalloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(10): 1170-1178.
- [11] 李文川,蔡俊,凌国平. Al-Cr涂层低温扩散制备及其相组成的研究[J]. 金属学报, 2011, 47(2): 231-235.
LI Wen-chuan, CAI Jun, LING Guo-ping. Al-Cr coatings prepared by diffusion at low temperature and its phase characterization[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(2): 231-235.
- [12] WEI Dong-bo, ZHANG Ping-ze, YAO Zheng-jun, ZHOU Jin-tang, WEI Xiang-fei, ZHOU Peng. Cyclic oxidation behavior of plasma surface chromising coating on titanium alloy Ti-6Al-4V[J]. Applied Surface Science, 2012, 261(8): 800-806.
- [13] WANG Lei, ZHANG Shi-hong, CHEN Zhong, LI Jin-long, LI Ming-xi. Influence of deposition parameters on hard Cr-Al-N coatings deposited by multi-arc ion plating[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3629-3636.
- [14] 彭小敏,夏长清,王金惠,刘莹颖,刘娟. TC4钛合金沉积NiCrAlY涂层的氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 601-607.
PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Jin-hui, LIU Ying-ying, LIU Juan. Oxidation behavior of TC4 titanium alloy with NiCrAlY coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 601-607.
- [15] LEE D B, WOO J H, PARK S W. Oxidation behavior of Ag-Cu-Ti brazing alloys[J]. Materials Science & Engineering A,

- 1999, 268(s1/2): 202–207.
- [16] TANG Zhao-lin, WANG fu-hui, WU Wei-tao. Hot-corrosion behavior of TiAl-base intermetallics in molten salts[J]. *Oxidation of Metals*, 1999, 51(3/4): 235–250.
- [17] 王东生, 田宗军, 沈理达, 黄因慧. TiAl 合金表面激光重熔 MCrAlY 涂层热腐蚀性能[J]. *焊接学报*, 2014, 35(8): 17–20.
- WANG Dong-sheng, TIAN Zong-jun, SHEN Li-da, HUANG Yin-hui. Hot corrosion resistance of plasma-sprayed MCrAlY coatings by laser remelting on TiAl alloy surface[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2014, 35(8): 17–20.

Effect of Al-Cr coating on oxidation and hot corrosion resistance of TC21 alloy

REN Bei-lei, LIANG Wen-ping, MIAO Qiang, LIU Wen, CHEN Bo-wen, XIA Jin-jiao

(School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: Cr+Al-type(Al-Cr) composite coating was prepared by double glow plasma surface chromizing on TC21 substrate followed by multi-arc ion aluminizing. The oxidation behaviors of Al-Cr coating in air and in mixed salt (25%NaCl+75%Na₂SO₄, mass fraction) at 850 °C were tested, respectively. The results demonstrate that Al-Cr coating consists of an outer layer of Al-rich deposition, an intermediate Al-Cr diffusion layer and an inner Cr-Ti mutual diffusion zone. After oxidation at 850 °C for 100 h, a dense Al₂O₃ oxide layer forms in the external oxide film, which provides protection for the substrate. As for the Al-Cr diffusion layer, the presence of Cr can promote the selective oxidation of Al, which is beneficial for improving the oxidation resistance. After 100 h exposure in mixed salt at 850 °C, the inner Cr-Ti mutual diffusion zone is still integrated, indicating that Al-Cr coating has relatively good hot corrosion resistance.

Key words: TC21 alloy; Al-Cr coating; double glow plasma surface metallurgy; multi-arc ion aluminizing; oxidation; hot corrosion

Foundation item: Project(51474131) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (BCXJ14-11) supported by the Funding for Outstanding Doctoral Dissertation in Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, China; Project supported by Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China

Received date: 2016-05-20; **Accepted date:** 2016-09-22

Corresponding author: LIANG Wen-ping; Tel: +86-25-52112626; E-mail: wpliang@nuaa.edu.cn

(编辑 龙怀中)