

文章编号: 1004-0609(1999)04-0794-06

TiAlCr 涂层对 TiAl 金属间化合物 抗熔融硫酸盐热腐蚀的影响^①

关春红 唐兆麟 王福会 吴维叟

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要: 研究了溅射 TiAlCr 涂层对 TiAl 金属间化合物抗硫酸盐热腐蚀性能的影响。结果表明, 850 ℃时, 90% Na₂SO₄+ 10% K₂SO₄ 中 Ti50Al 和 Ti-24Al-14Nb-3V 都遭受严重热腐蚀。TiAlCr 涂层能大大改善 TiAl 金属间化合物的抗热腐蚀性能。带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti50Al 表面形成一层完整致密的 Al₂O₃ 膜, 涂层与基材之间无明显互扩散。带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 表面虽然也形成 Al₂O₃ 膜, 但在其上面长出一些 TiO₂ 瘤。这可能是涂层与基材之间的互扩散导致涂层中 Ti 含量增加, Al 含量减少而生成 TiO₂ 的结果。将涂层成分调整为 Ti50Al20Cr 后, 带 Ti50Al20Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 表面生成了连续的 Al₂O₃ 膜, 其抗热腐蚀性能良好。

关键词: TiAl 金属间化合物; 热腐蚀; 熔融硫酸盐; TiAlCr 涂层

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

TiAl 金属间化合物, 具有高的比强度和比模量, 是理想的高温结构材料^[1~3]。但其抗高温氧化和耐热腐蚀不足是一个亟待解决的问题。目前, 已采取了一系列措施提高 TiAl 金属间化合物的抗高温氧化性能, 包括渗 Al^[4,5] 与溅射 MCrAlY 涂层^[6,7] 和微晶涂层^[8], 而对提高 TiAl 金属间化合物的抗熔盐热腐蚀的措施尚未见报道。TiAlCr 涂层能够大大改善 Ti50Al 和 Ti-24Al-14Nb-3V 的抗高温氧化性能^[9,10], 本工作在 Ti50Al 和 Ti-24Al-14Nb-3V 基材上溅射 TiAlCr 涂层, 研究它对 Ti50Al 和 Ti-24Al-14Nb-3V 抗熔融硫酸盐热腐蚀性能的影响。

1 实验方法

TiAl 金属间化合物经真空感应炉熔炼, 名

义成分为 Ti50Al (摩尔分数, %)。Ti-24Al-14Nb-3V (摩尔分数, %) 是在 1000 ℃, 1h 固溶处理后水淬至室温。涂层的制备采用磁控溅射, 靶材分别为 Ti-50Al-10Cr (摩尔分数, %) 和 Ti-50Al-20Cr (摩尔分数, %); 溅射参数为氩气压力 0.2~0.3 Pa, 功率 1.7 kW, 基体温度 200~250 ℃, 涂层厚度约 20 μm。

实验条件: 熔融硫酸盐为 90% Na₂SO₄+ 10% K₂SO₄ (摩尔分数), 实验温度 850 ℃, 样品完全浸于熔盐中, 每隔 20h 取出, 水洗后称重, 换新盐继续实验, 腐蚀后的样品作 SEM/EDAX 综合分析。

2 实验结果

2.1 Ti50Al 熔盐热腐蚀结果

图 1 所示为 Ti50Al 在熔融硫酸盐中的腐

① 国家 863 计划资助项目 715-011-0122 和国家杰出青年基金资助项目 59625103

收稿日期: 1998-10-19; 修回日期: 1999-01-04

关春红(1972-), 男, 博士研究生

蚀动力学曲线。Ti50Al 在熔融硫酸盐中增重较大, 80 h 后有少量减重, 可能是腐蚀产物少许剥落的缘故, 而带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti50Al 增重明显减小。

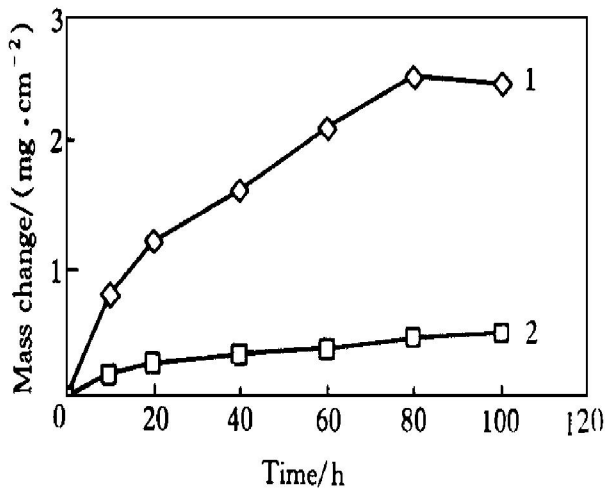


图1 Ti50Al 在熔融硫酸盐中的腐蚀动力学曲线

Fig. 1 Corrosion kinetics of Ti50Al in molten sulphate at 850 °C

(1) —Ti50Al; (2) —Ti50Al with Ti50Al10Cr coating

图2是Ti-24Al-14Nb-3V在850 °C腐蚀5h后的横截面组织。可见未带涂层的Ti-24Al-14Nb-3V在850 °C, 90% Na₂SO₄+ 10% K₂SO₄中5h后便生成厚约500 μm的腐蚀产物层。EDAX分析结果表明: A, B, D处为Al₂O₃和TiO₂的混合物; C, E处主要是Ti的硫化物。

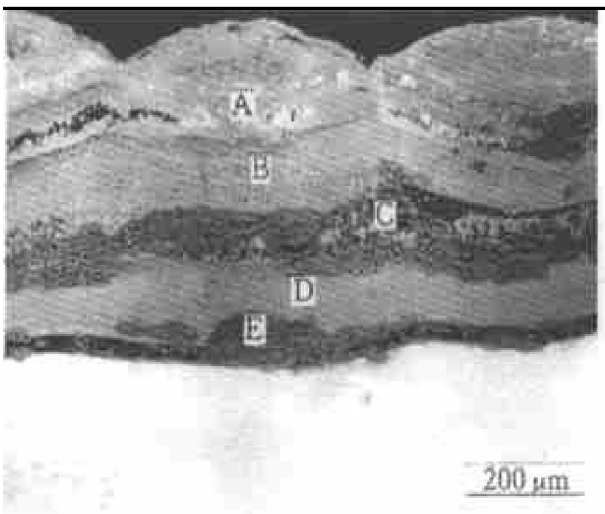


图2 Ti-24Al-14Nb-3V 在850 °C腐蚀5h后的横截面组织

Fig. 2 Cross-sectional microstructure of bare Ti-24Al-14Nb-3V after 5 h corrosion at 850 °C

图3所示为Ti50Al在熔融硫酸盐中腐蚀100h的横截面显微组织。EDAX分析结果表

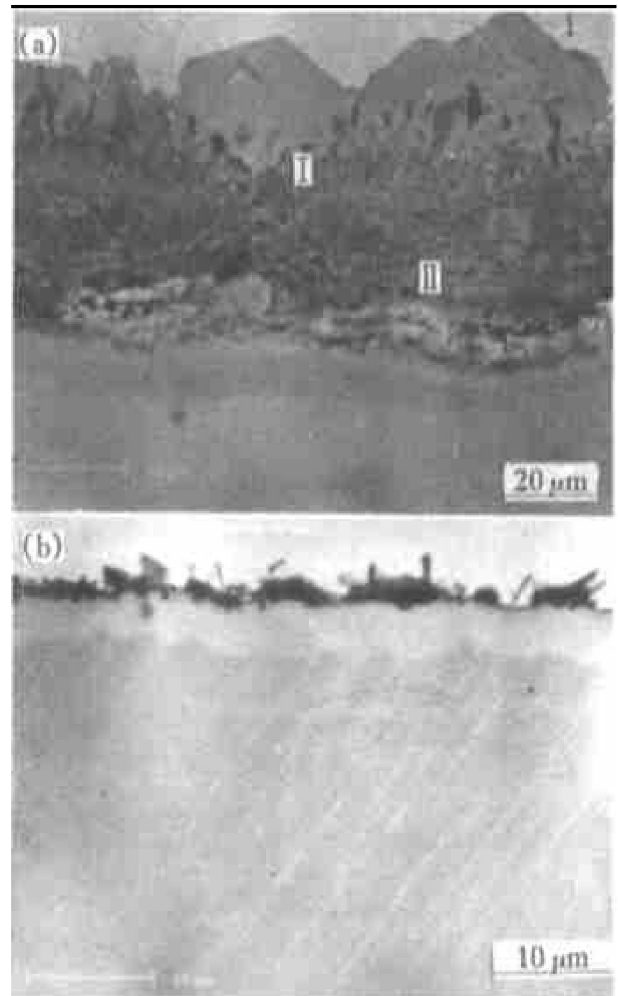


图3 Ti50Al 在熔融硫酸盐中腐蚀100h后的横截面显微组织

Fig. 3 Cross-sectional microstructure of bare Ti50Al after 100 h corrosion in molten sulphate at 850 °C

(a) —Area with Al₂O₃+ TiO₂ complex oxide and sulphate of titanium;

(b) —Area with continuous Al₂O₃ scale

明, Ti50Al 表面有些地方生成Al₂O₃和TiO₂混合物(I), 其下与基材之间的一层腐蚀产物是Ti的硫化物(II) (图2(a)); 有些地方生成了连续的Al₂O₃膜(图2(b))。

图4所示为带Ti50Al10Cr涂层的Ti50Al在850 °C腐蚀100h的表面形貌及横截面组织。可见Ti50Al10Cr涂层表面生成了一层完整致密的Al₂O₃膜, 涂层与基材之间没有明显的互扩散。

2.2 Ti-24Al-14Nb-3V 熔盐热腐蚀结果

图5是Ti-24Al-14Nb-3V在熔融硫酸盐中的腐蚀动力学曲线。850 °C时90% Na₂SO₄+ 10% K₂SO₄

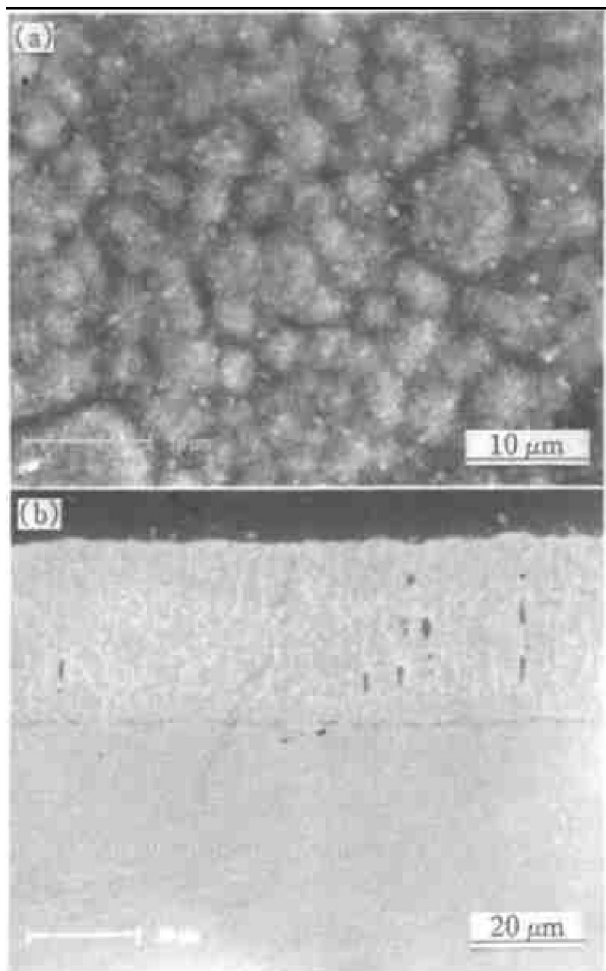


图4 带Ti50Al10Cr涂层的Ti50Al在熔融硫酸盐中腐蚀100 h后的表面形貌(a)及横截面组织(b)

Fig. 4 Ti50Al with Ti50Al10Cr coating after 100 h corrosion in molten sulphate at 850 °C

(a) —Surface morphology;

(b) —Cross-sectional microstructure

10% K₂SO₄ 中未带涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 减重显著, 腐蚀产物粘附性差, 剥落严重。而带 Ti50Al10Cr 涂层的样品腐蚀增重较小, 将涂层成分调整为 Ti50Al20Cr 后, 腐蚀增重更小。

图6所示为能谱分析结果。显示涂层中的 Al, Cr 向基材扩散, 基材中的 Ti, Nb 向涂层扩散。

图7所示为带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 在 850 °C 腐蚀 100 h 的表面形貌及横截面组织。虽然 Ti50Al10Cr 涂层表面形成一层 Al₂O₃ 氧化膜, 但长出了一些 TiO₂ 瘤。涂层与基材存在较明显的互扩散层。

图8所示为带 Ti50Al20Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 在 850 °C 腐蚀 100 h 的表面形貌及横

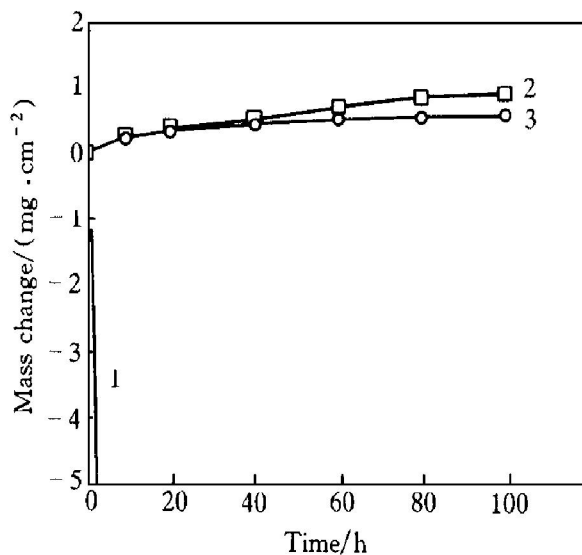


图5 Ti-24Al-14Nb-3V 在熔融硫酸盐中的腐蚀动力学曲线

Fig. 5 Corrosion kinetics of Ti-24Al-14Nb-3V in molten sulphate at 850 °C

(1) —Ti-24Al-14Nb-3V;

(2) —Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al10Cr coating;

(3) —Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al20Cr coating

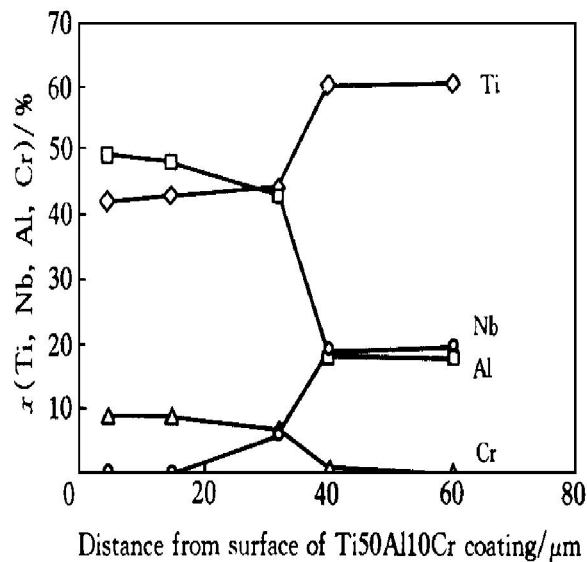


图6 带Ti50Al10Cr涂层的Ti-24Al-14Nb-3V在熔融硫酸盐中腐蚀100 h后的横截面元素分布图

Fig. 6 The element profile across the coating-substrate interface for Ti50Al10Cr coating and Ti-24Al-14Nb-3V after 100 h corrosion in molten sulphate at 850 °C

截面组织。可见将涂层成分调整为 Ti50Al20Cr 后, 虽然涂层与基材也存在着较明显的互扩散, 但涂层表面形成了一层致密的 Al₂O₃ 氧化

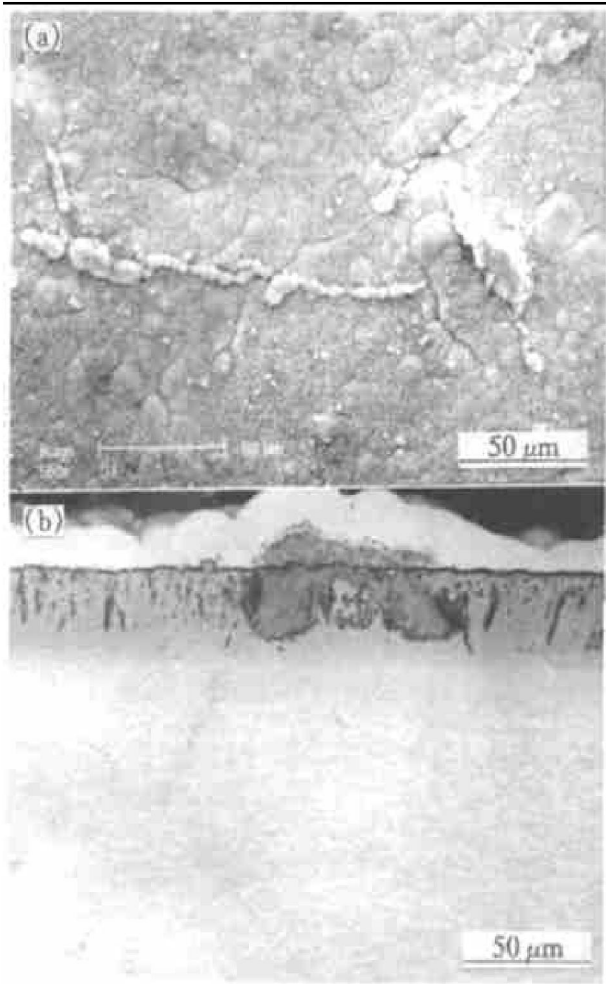


图 7 带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 在熔融硫酸盐中腐蚀 100h 后的表面形貌(a)及横截面组织(b)

Fig. 7 Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al10Cr coating after 100 h corrosion in molten sulphate at 850 °C
(a) —Surface morphology;
(b) —Cross-sectional microstructure

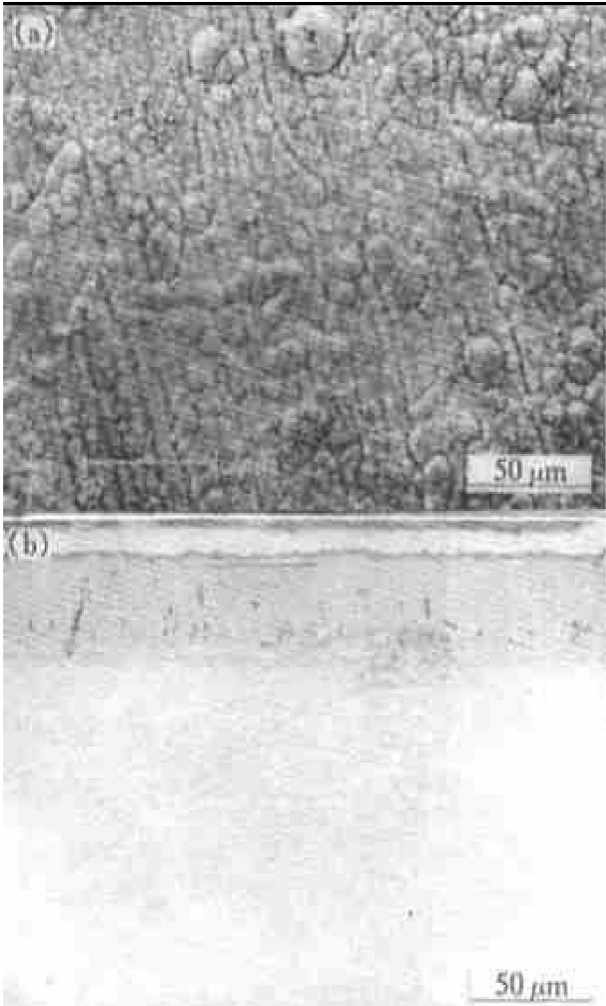


图 8 带 Ti50Al20Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 在熔融硫酸盐中腐蚀 100 h 后的表面形貌(a)及横截面组织(b)

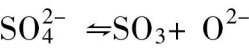
Fig. 8 Ti-24Al-14Nb-3V with Ti50Al20Cr coating after 100 h corrosion in molten sulphate at 850 °C
(a) —Surface morphology;
(b) —Cross-sectional microstructure

膜, 没有出现 TiO_2 。

图 9 所示为它的能谱分析结果。它反映了涂层中的 Al 与 Cr 向基材扩散, 基材中的 Ti 和 Nb 向涂层扩散。

3 讨论

试样置于熔融硫酸盐中与外部空气隔离时, 由于氧在熔融硫酸盐中的溶解度和扩散速度很有限, 这时氧化剂只得依靠熔融硫酸盐的分解来供应, 存在下列平衡^[11]:



$$\text{SO}_3 \rightleftharpoons 1/2\text{S}_2 + 3/2\text{O}_2$$

和空气相比, 熔融硫酸盐属低氧势高硫势体系。

Ti50Al 中由于 Ti 含量与 Al 相同, 在低氧势下能够形成具保护性的 Al_2O_3 氧化膜。但在熔融硫酸盐中由于 Ti 与 S 反应的亲合力大于 Al 与 S 反应的亲合力, 故 Ti 与 S 反应生成 Ti 的硫化物, 而后 TiS 很快被氧化释放出硫; 同时, Al 也被氧化生成 Al_2O_3 。

Ti-24Al-14Nb-3V 中由于 Ti 的含量远比 Al 多, 且 Ti 与 S 反应的亲合力大于 Al 与 S 反应的亲合力, 故 Ti 与 S 反应生成 Ti 的硫化

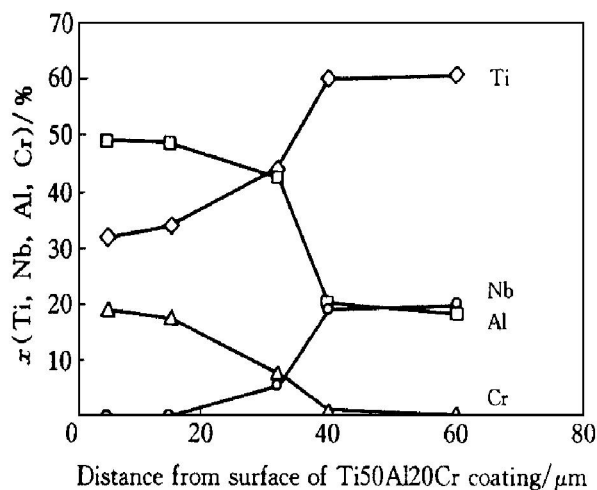


图9 带 Ti50Al20Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V

在熔融硫酸盐中腐蚀 100 h 后的横截面元素分布图

Fig. 9 The element profile across the coating-substrate interface for Ti50Al20Cr coating and Ti-24Al-14Nb-3V after 100 h corrosion in molten sulphate at 850 °C

物,而后 TiS 很快被氧化释放出硫;同时,Al 也被氧化生成 Al_2O_3 。

硫向内部扩散形成新的 Ti 硫化物,从而使硫化物沉积区向基材内部推进。

由此可见, TiAl 金属间化合物在熔融硫酸盐中既发生氧化反应,又发生硫化反应,因而抗腐蚀性能较差。

Ti50Al10Cr 涂层和 Ti50Al20Cr 涂层具有较好的抗熔融硫酸盐腐蚀性能,是因为这两种涂层 Al 的含量大,而且 TiAlCr 涂层中的 Cr 降低了热力学上形成 Al_2O_3 膜所需的临界 Al 含量^[12], Al 优先与熔融硫酸盐中的 O_2 反应,生成一层保护性的 Al_2O_3 膜的缘故。

在熔融硫酸盐中带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti50Al 表面能够形成一层完整的 Al_2O_3 氧化膜,而带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti-24Al-14Nb-3V 表面虽然也形成 Al_2O_3 氧化膜,但长出了一些 TiO_2 瘤,这可能是由于 Ti50Al10Cr 涂层与 Ti50Al 的 Ti 与 Al 的含量接近,无明显的互扩散,在低氧势条件下优先生成 Al_2O_3 氧化膜。而 Ti50Al10Cr 涂层与 Ti-24Al-14Nb-3V 的 Ti 与 Al 的含量差异较大,在 850 °C 时有较明显的互扩散,导致涂层表面 Ti 含量增加、Al 含

量减少,使得 Ti50Al10Cr 涂层表面生成 TiO_2 。

在 850 °C 熔融硫酸盐中, Ti50Al10Cr 涂层表面虽然形成一层 Al_2O_3 氧化膜,但长出了一些 TiO_2 瘤,而 Ti50Al20Cr 涂层表面形成了一层致密的 Al_2O_3 氧化膜,没有出现 TiO_2 。这可能是由于 Ti50Al10Cr 涂层含 40(摩尔分数,%)Ti,互扩散使得 Ti 的含量增加到足以生成 TiO_2 ;而 Ti50Al20Cr 涂层仅含 30(摩尔分数,%)Ti,互扩散引起 Ti 含量的增加不足以使其生成 TiO_2 的缘故。

4 结论

(1) TiAl 金属间化合物在熔融硫酸盐中既发生氧化反应,又发生硫化反应,因而抗腐蚀性能较差。

(2) 850 °C 时 90% Na_2SO_4 + 10% K_2SO_4 中 TiAlCr 涂层表面由于可形成保护性良好的 Al_2O_3 膜,大大改善了 TiAl 金属间化合物的抗热腐蚀性能。

(3) 在 850 °C 熔融硫酸盐中带 Ti50Al10Cr 涂层的 Ti50Al 具有良好的抗热腐蚀能力。其原因是涂层与基材之间无明显的互扩散,在低氧势下 Ti50Al10Cr 涂层的表面形成了一层完整致密的 Al_2O_3 膜;而 Ti50Al10Cr 涂层和 Ti50Al20Cr 涂层与 Ti-24Al-14Nb-3V 都有较明显的互扩散,导致 Ti50Al10Cr 涂层 Ti 的含量增加,Al 含量减少,使 Ti50Al10Cr 涂层表面生成 TiO_2 。但 Ti50Al20Cr 涂层中增加的 Ti 含量不足以使其生成 TiO_2 ,而是生成一层完整的 Al_2O_3 氧化膜。

REFERENCES

- 1 Kim Y W. JOM, 1995, 47: 38.
- 2 Thompson A W and Pollock T M. ISIJ Int, 1991, 31(10): 1139.
- 3 Li Shiqiong(李世琼), Zhang Jianwei(张建伟), Zhou Dunxu(邹敦叙) *et al.* Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报), 1997, 9(suppl.): 157.

- 4 Kung S $\ddot{r}$ Cheng. Oxidation of Metals, 1990, 34(3/4): 217.
- 5 Mabuchi H, Asai T and Nakayaka Y. Scripta Metal, 1989, 23(5): 685.
- 6 Wang Xiaohong(汪晓红), Liu Haiping(刘海平), Hao Shanshan(郝杉杉) *et al.* Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报), 1997, 17(4): 8.
- 7 Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会) and Wu Weitao(吴维乂). Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 1997, 17(2): 116.
- 8 Tang Zhaolin(唐兆麟), Wang Fuhui(王福会) and Wu Weitao(吴维乂). Chinese Journal of Materials Research(中国材料研究学报), 1998, 12(2): 183.
- 9 Tang Z, Wang F and Wu W. Oxidation of Metal, 1997, 48(5/6): 511.
- 10 Guan Chunhong(关春红), Wang Fuhui(王福会), Tang Zhaolin(唐兆麟) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(2): 247.
- 11 Goebel J A, Pettit F S and Goward G W. Met Trans, 1973, 4(1): 261.
- 12 Tang Zhaolin(唐兆麟) and Wang Fuhui(王福会). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 245.

Effects of sputtered TiAlCr coatings on hot corrosion resistance of TiAl intermetallics in molten sulphate

Guan Chunhong, Tang Zhaolin, Wang Fuhui, Wu Weitao

*State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and
Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China*

Abstract: The effects of sputtered TiAlCr coatings on hot corrosion resistance of TiAl intermetallics was investigated in molten sulphate at 850 °C. Both TiAl and Ti₂₄Al₁₄Ni₃V suffered severe hot corrosion. The TiAlCr coatings remarkably improved the hot corrosion resistance due to the formation of protective Al₂O₃ scale. A uniform Al₂O₃ scale formed on the surface of Ti50Al with Ti50Al10Cr coating and there was no obvious interdiffusion between Ti50Al and Ti50Al10Cr coating. The interdiffusion between TiAlCr coatings and substrate led to a great deal of TiO₂ appearing on the Ti50Al10Cr coating.

Key words: TiAl intermetallic compounds; hot corrosion; molten sulphates; TiAlCr coatings

(编辑 张曾荣)