

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.05.010

舰用钛合金及铬涂层抗氧化和腐蚀性能研究

李建普, 卢旭东*, 李冬冬

(沈阳理工大学 装备工程学院, 辽宁 沈阳 110158)

摘要: 钛合金舰载武器装备长期处于高温及海水飞溅环境, 为延长其使用寿命, 采用电弧离子镀技术在其表面制备Cr涂层, 并研究钛合金及Cr涂层的抗高温氧化和抗盐雾腐蚀性能。结果表明: 由于冷热交替作用, 650 °C循环氧化1 h后, 在钛合金表面形成的氧化物和基体上产生裂纹, 并形成Ti元素氧化物堆积。电弧离子镀的Cr涂层表面平滑完整, 仅发生Cr元素氧化, 对基体具有保护作用。盐雾腐蚀720 h后, 钛合金表面发生腐蚀并产生剥落区域, 而电弧离子镀制备的Cr涂层无腐蚀剥落区域, 具有良好的抗盐雾腐蚀性能。

关键词: 钛合金; Cr涂层; 盐雾腐蚀; 高温氧化

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Research on oxidation resistance and corrosion resistance of marine titanium alloy and chromium coating

Li Jianpu, Lu Xudong*, Li Dongdong

(School of Equipment Engineering, Shenyang University of Science and Technology, Shenyang 110158, China)

Abstract: In order to prolong the service life of titanium alloy shipboard weapons and equipment in the environment of high temperature and seawater splashing, arc ion plating technology was used to prepare Cr coating on its surface, and the resistance to high temperature oxidation and salt spray corrosion of titanium alloy and Cr coating was studied. The results show that due to the alternating effect of cold and heat, after cyclic oxidation at 650 °C for 1 h, the oxides and matrix on the surface of titanium alloy crack, and Ti oxides accumulation is formed. The surface of the arc ion plating Cr coating is smooth and complete, and only the oxidation of Cr element occurs, which has a protective effect on the matrix. After 720 h of salt spray corrosion, the surface of the titanium alloy is corroded and the spalling area is generated, while the Cr coating prepared by arc ion plating has no corrosive spalling area and has good salt spray corrosion resistance.

Keywords: titanium alloy; Cr coating; salt spray corrosion; high temperature oxidation

随着科技、经济和军事等领域的快速发展, 各个国家为了增强自身的海防军事力量, 将大量的金属应用到了海洋军事装备中^[1-2]。海水是一种电解质,

含有大量腐蚀性氯离子。在海洋环境中的氧气更容易得到电子变为负极, 而金属则更容易失去电子变为阳极, 发生电化学腐蚀^[4-5]。因此, 适用于海洋环

收稿日期: 2023-10-23

修回日期: 2023-12-31

作者简介: 李建普(1997—), 男, 硕士研究生, email: 1150378864@qq.com

*通信作者: 卢旭东, 男, 教授, 博士, 研究方向为耐热耐腐蚀合金和涂层开发, email: lxd_8181@163.com

基金项目: 兵器工业集团十四五创新基金项目

境金属体系的研究备受关注。钛合金具有重量轻、比强度高、耐腐蚀等特点^[6],是一种应用于海洋工程的理想材料,被誉为“海洋金属”,可用于制备舰船的各种装备部件^[7-9]。钛合金装备部件在苛刻的海洋环境中服役,其服役寿命对耐热性,尤其是耐腐蚀性能提出了更高的要求。涂敷防护涂层是增强其耐腐蚀性能的必要手段。Cr 具有优良的耐腐蚀特性,是舰用钛合金装备部件表面涂敷涂层的选择之一。

目前,在钛及钛合金表面涂敷 Cr 涂层的传统方法为电镀法^[13]。电镀 Cr 涂层具有硬度较高(镀层维氏硬度达到 750 HV)、耐磨性较好等优点。但存在电镀镀速较慢、镀液维护困难、Cr³⁺污染环境、Cr 涂层具有微裂纹等缺点。近年来开发的电弧离子镀技术具有涂层沉积速度快、涂层表面平整无裂纹缺陷等优点,可较好的替代电镀 Cr 涂层。Park 等人^[15]采用电弧离子镀技术在 Zr-4 合金钢表面制备了 Cr 膜层,在 1473 K 的环境中进行 2000 s 的高温试验后, Cr 膜层表面生成了一层较薄的 Cr₂O₃ 氧化层,可有效保护内部的 Zr-4 合金免受氧化侵蚀。Franz 等^[16]采用电弧离子镀制备了 Al₇₀Cr₅V₂₅N 涂层,并研究了其力学性能与摩擦磨损性能。结果表明:Al₇₀Cr₅V₂₅N 涂层的硬度与 Al₇₀Cr₃₀N 相差不多,在 700 °C 旋转摩擦试验中,生成具有自润滑作用的 V₂O₅ 相; Al₇₀Cr₅V₂₅N 涂层的摩擦系数远低于 Al₇₀Cr₃₀N。

本文采用电弧离子镀技术在钛合金表面沉积 Cr 涂层,研究钛合金及 Cr 涂层的高温氧化和耐盐雾腐蚀性能,为舰用钛合金装备部件的开发提供实验和理论依据。

1 实验

1.1 实验材料

采用线切割技术,将钛合金切割成 2 cm×1 cm×0.5 cm 的试样。用 1500# 的砂纸打磨试样表面至光滑,再用研磨膏抛光,然后超声波清洗备用。利用电弧离子镀技术在钛合金试样表面沉积 Cr 涂层,条件为:真空度 6×10³ Pa,温度 300 °C, NH₃ 压力 2~3 Pa,偏置电压 800~1000 V,沉积时间 10~20 min^[17]。

1.2 实验方法

钛合金和 Cr 涂层试样的高温氧化实验在 SX2-12-10 型马弗加热炉中进行。选取钛合金和 Cr 涂层试样各 3 个,温度为 650 °C,保温 10 min,取出后空冷 5 min,此为一个循环,共做 6 个循环。

使用重庆万达仪器有限公司的 DCTC1200P 型盐雾试验箱对钛合金和 Cr 涂层试样进行加速腐蚀试验。温度为 35 °C,盐雾 pH 值为 6.5~7.2, NaCl 溶液浓度为 5%,盐雾率为 0.0125~0.0250 mL·cm⁻²·h⁻¹。实验过程中采取连续雾状喷出模式,喷雾压力为 0.07~0.15 MPa,相对湿度 94±5%。每天最多开箱一次,每次开箱时间不超过 30 min。选取钛合金试样和 Cr 涂层试样各 3 个,放入盐雾箱时试样与水平呈 15~30 °。腐蚀后,将试样在蒸馏水中煮沸 5 min,冷风吹干备用。

采用 S-3400N 型扫描电镜 (SEM/EDAX) 和 JED-2300/2300F 型 X 射线能谱分析 (EDS),对氧化和腐蚀后的钛合金以及 Cr 涂层试样进行形貌观察及成分分析。

2 结果与讨论

2.1 钛合金试样原始形貌

图 1 为钛合金试样表面原始形貌。由图 1 可以看出,试样表面平坦,呈“明、暗”两种形貌。颜色较暗区域,如图 1 中箭头 A 所示,EDS 分析该区域富含 89.01% 的 Ti 元素和 6.96% 的 Al 元素;颜色较明亮的区域,如图 1 中箭头 B 所示,经 EDS 分析该区域富含 83.58% 的 Ti 元素和 7.58% 的 Mo 元素。

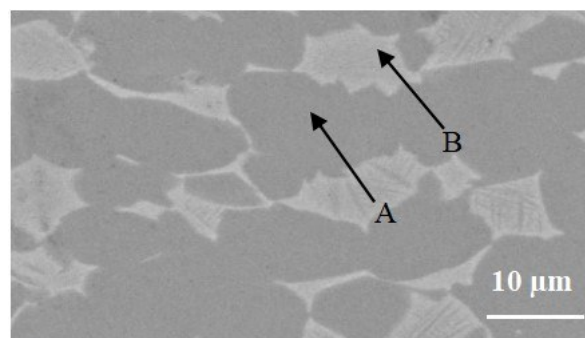


图 1 钛合金试样表面原始形貌

Fig.1 Original morphology of titanium alloy specimen surface

2.2 Cr 涂层试样原始形貌

图 2 为 Cr 涂层试样的表面形貌和截面形貌。由图 2(a)可以看出,试样表面主要呈现出两种较明显的形态:一种是散乱分布在表面,数量较少、大小不一的明亮颗粒,如箭头 A 所示;另一种是颜色较暗、有少量突起的平坦区域,如箭头 B 表示。经 EDS 分析,箭头 A 处富含 98.64% 的 Cr 元素和 1.36% 的 O 元

素,箭头B处富含98.64%的Cr元素和1.36%的O元素。表明涂层由单一Cr元素构成。由图2(b)的截面形貌可观察到:涂层厚度约34 μm ,结构致密,内部无缺陷;涂层与基体间结合紧密,无明显缝隙。

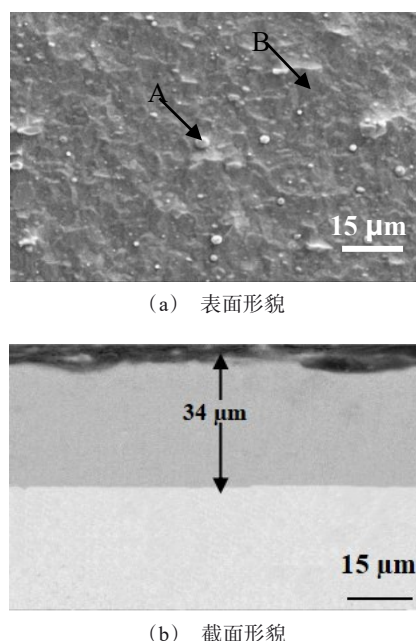


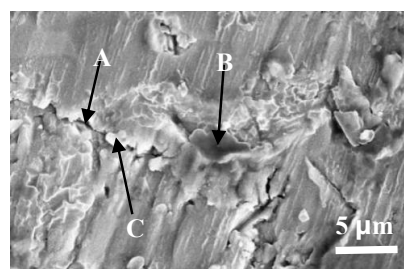
图2 Cr涂层试样的原始表面及截面形貌

Fig.2 Original surface and cross-sectional morphology of Cr coated specimen

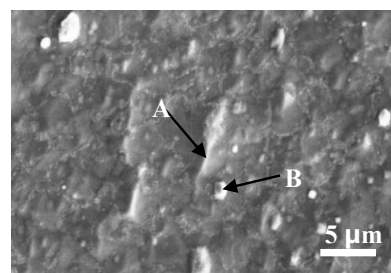
2.3 高温氧化后试样的形貌及成分分析

钛合金和Cr涂层试样经650 $^{\circ}\text{C}$ 氧化1 h后的表面形貌如图3所示。由图3(a)可以看出,钛合金试样在650 $^{\circ}\text{C}$ 经循环氧化1 h后,表面发生了严重的氧化现象,呈现两种形态:局部区域被平坦、颜色发暗的氧化膜覆盖,如图3(a)中箭头A所示;其余区域为纵横相间,以横向扩展为主的裂纹,其中横向裂纹两侧有少量堆积物质,如图3(a)中箭头B所示。此外,在试样表面生产了少量白色发亮的颗粒物,如图3(a)中箭头C所示。由图3(b)可以看出,Cr涂层在650 $^{\circ}\text{C}$ 循环氧化1 h后,表面被氧化膜完全覆盖,未观察到明显的裂纹和缺陷,表面仅有部分隆起和少量白色颗粒状物质。A、B、C三处的EDS分析数据结果如表1所示。

隆起区域如图3(b)中箭头A所示,EDS分析隆起处富含96.38%的Cr元素和3.62%的O元素。白色颗粒如图3(b)中箭头B所示,EDS分析富含



(a) 钛合金氧化1 h



(b) Cr涂层氧化1 h

图3 钛合金和Cr涂层试样650 $^{\circ}\text{C}$ 循环氧化1 h后表面形貌

Fig.3 Surface morphology of titanium alloy and Cr coated specimens after cyclic oxidation at 650 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h

表1 钛合金基体氧化后各区域的元素含量

Tab. 1 Element content in each region of titanium alloy matrix after oxidation

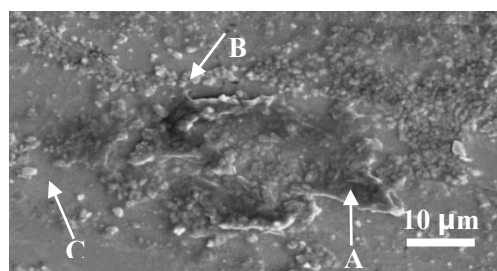
区域	Ti 含量/wt. %	O 含量/wt. %
A	44.22	32.29
B	68.21	18.51
C	54.20	16.79

95.78%的Cr元素和4.22%的O元素。隆起处和白色颗粒均为Cr涂层和Cr的氧化物,表明Cr涂层在650 $^{\circ}\text{C}$ 经循环氧化1 h后,仅部分被氧化。

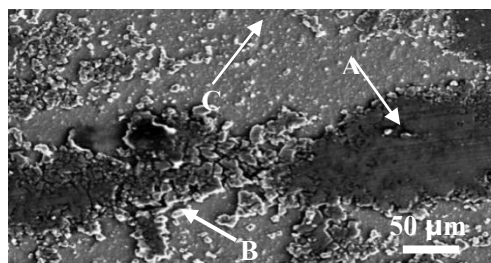
2.4 盐雾腐蚀后试样的形貌及成分分析

图4为钛合金及Cr涂层试样盐雾腐蚀720 h后的表面形貌。由图4(a)可以看出,钛合金试样在盐雾腐蚀720 h后,表面发生了严重的腐蚀现象。其表面呈现三种形态:局部区域表现为突起、颜色发黑的剥落层,如图4(a)中箭头A所示,经EDS分析富含53.67%的Ti元素和30.38%的C元素;部分区域为连成片状的小颗粒或单独小颗粒,如图4(a)中箭头B所示,经EDS分析颗粒物富含49.53%的Ti元素和20.90%的C元素;部分呈现出光滑平整且颜色发暗的区域,如图4(a)中箭头C所示,经EDS分析富含70.35%的Ti元素和10.04%的O元素。

由图 4(b)可观察到,Cr 涂层经盐雾腐蚀 720 h 后,表面覆盖了一层具有一定厚度且颜色较暗的薄膜,未观察到明显的剥落;在表面散落有大量白色颗粒状物质,其余为平坦但并不光滑的区域。颜色较暗的薄膜如图 4(b)中箭头 A 所示,白色颗粒物质如图 4(b)中箭头 B 所示,平坦区域如图 4(b)中箭头 C 所示。Cr 涂层腐蚀后各区域的 EDS 分析结果如表 2 所示。薄膜处和白色颗粒为盐雾腐蚀过程中未清洗干净的 NaCl 颗粒。C 元素是溅射导电粉引入。而平坦区域几乎未被腐蚀,表明盐雾腐蚀 720 h 后,Cr 涂层无明显腐蚀迹象。



(a) 钛合金腐蚀 720 h



(b) Cr 涂层腐蚀 720 h

图 4 钛合金和 Cr 涂层试样盐雾腐蚀 720 h 后的表面形貌
Fig.4 Surface topography of titanium alloy and Cr coated specimens after salt spray corrosion for 720 h

表 2 Cr 涂层腐蚀后各区域元素含量

Tab. 2 Element content of each area of Cr coating after corrosion

区域	Cr 含量/ wt. %	Cl 含量/ wt. %	Na 含量/ wt. %	C 含量/ wt. %
A	52.00	27.50	18.77	1.73
B	55.20	25.49	17.77	1.54
C	84.44	6.05	5.94	3.57

2.5 高温氧化结果分析

合金氧化是热力学和动力学两种因素共同作用的结果。从热力学角度分析:Ti 元素与 O 元素的亲

和力较高,钛合金中的主要元素为 Ti,因此在 650 °C 的氧化初期,Ti 元素优先与 O 元素发生选择性氧化,生成 Ti 的氧化物;随氧化时间延长和循环次数增多,特别是循环过程中频繁冷热交替,钛合金表面氧化初期形成的氧化物产生开裂,进而导致基体产生微小开裂。研究表明,相对平滑表面,合金元素发生氧化时,更容易发生在裂纹的边、角等应力相对集中的缺陷处。如图 3(a)所示,在钛合金表面断裂处 Ti 元素与 O 元素的含量较高,表明此区域有利于 Ti 氧化物的生成,并形成氧化的堆积物。

Cr 涂层中仅含有一种金属元素,其氧化过程仅受热力学因素决定。650 °C 时 Cr_2O_3 的标准摩尔生成吉布斯自由能为 -852 kJ/mol 。根据热力学能量最小化原理,650 °C 涂层中的 Cr 元素和 O_2 可自动发生氧化反应,在涂层表面生成 Cr_2O_3 氧化物。由于涂层中 Cr 元素含量单一,且涂层表面平整、无明显缺陷,因此生成的氧化物均匀地覆盖在涂层表面。如图 3(b)所示,在相同温度经过相同时间的氧化之后,Cr 涂层表面没有明显变化,只有部分颗粒的隆起体积增大,这是由于氧化后氧化物质体积膨胀造成的。由此可见,在 650 °C 时 Cr 涂层对钛合金基体具有保护作用。

2.6 盐雾腐蚀结果分析

钛合金和 Cr 涂层盐雾腐蚀 720 h 后,通过表面形貌(图 4),可观察到钛合金的腐蚀程度大于 Cr 涂层。在钛合金表面腐蚀现象严重,O 元素含量明显升高,既有颗粒的出现,也有剥落层出现。钛合金在盐雾中的腐蚀是一种电化学腐蚀,盐雾中的 Cl^- 具有溶解氧化膜的能力,使得氧很容易接触到基体表面,从而进一步腐蚀。依次循环,致使剥落层越来越厚,最终发生脱落。

Cr 涂层在腐蚀相同时间后,表面形成由小颗粒组成的较大面积片状物,经分析主要为 NaCl,未见剥落区域,可见腐蚀现象并不是特别严重。原因在于:Cr 涂层可在表面生成一层 Cr_2O_3 的致密氧化膜,该氧化物膜的抗腐蚀能力强,能很快在金属表面生成,可以防止氧气、水分和其它有害的物质与金属表面接触,从而减少腐蚀。其次,Cr 涂层具有很高的硬度和致密性,能起到隔绝金属基体与外部环境的作用,能有效地防止氧、水、盐等腐蚀性介质渗透,起到防护效果。分析认为,在钛合金表面涂敷 Cr 涂层可以很好的保护钛基体不受 Cl^- 的进一步腐蚀。

3 结论

(1) 钛合金在高温氧化过程中发生了Ti元素的氧化, 电弧离子镀Cr涂层仅发生Cr元素氧化, 对基体钛合金具有保护作用, 有助于延长钛合金的使用寿命。

(2) 盐雾腐蚀期间, 钛合金表面发生腐蚀, 并产生剥落区域。电弧离子镀制备的Cr涂层腐蚀720 h无腐蚀剥落区域, 具有良好的抗盐雾腐蚀性能。

参考文献

- [1] 唐国建, 崔凤. 海洋开发对中国未来发展的战略意义初探[J]. 上海行政学院学报, 2013, 14(5): 56-61.
- [2] 王锋. 新材料在军事工业中的应用及发展[EB/OL]. <https://wenku.baidu.com>, 2022-04-11.
- [3] 董月成, 方志刚, 常辉, 等. 海洋环境下钛合金主要服役性能研究[J]. 中国材料进展, 2020, 39(3): 185-190.
- [4] 李永华, 张文旭, 陈小龙, 等. 海洋工程用钛合金研究与应用现状[J]. 钛工业进展, 2022, 39(1): 43-48.
- [5] 杨宗澄, 白秀琴, 姜欢, 等. 船体表面海洋污损生物附着规律分析[J]. 船舶工程, 2016, 38(2): 29-33.
- [6] 郝国栋, 苏爽月, 郝春丽, 等. 钛合金微弧氧化抗高温氧化研究现状[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2021, 41(2): 21-26.
- [7] 苏北. 身管内膛磁控溅射Ta-W涂层的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学装备工程学院, 2020.
- [8] 左由兵, 罗宏, 鲁越, 等. 金相试样的制备与观察实验的教学改革探讨[J]. 山东化工, 2020, 49(23): 208-211.
- [9] 折洁, 张程煜, 张贝贝, 等. 真空多弧离子镀制备Ti(CN)涂层及其性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(4): 12-18.
- [10] 王靖瑛, 吕信群, 陈仕奇, 等. Ni含量对Cu-Ni-Ag合金固溶强化行为的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 20(2): 78-81.
- [11] 石超. 钛合金可磨耗封严涂层的制备于性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 2014.
- [12] 宋伟. TC4合金在腐蚀及高温环境下的微动磨损研究[D]. 兰州: 兰州理工大学能源与动力工程学院, 2020.
- [13] 屠振密, 李宁, 朱永明, 等. 钛及钛合金表面处理技术和应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.
- [14] 李博. 提高TC6钛合金零件镀铬层结合力的方法[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(3): 26-28.
- [15] Park J H, Kim H G, Park J Y, et al. High temperature steam-oxidation behavior of arc-ion-plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 280(9): 256-259.
- [16] Franz R, Neidhardt J, Kaindl R, et al. Influence of phase transition on the tribological performance of arc-evaporated AlCrVN hard coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(8): 198-203.
- [17] 侯翔, 王铁钢, 刘源, 等. 电弧离子镀TiN涂层沉积工艺研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(5): 72-77.
- [18] Weng F, Chen C Z, Yu H J. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review[J]. Materials & Design, 2014, 58(12): 412-415.
- [19] Qin L, Liu C S, Yang K K, et al. Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy prepared by double glow plasma surface alloying[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 225(7): 92-96.
- [20] Yin M J, Ling W, Miao Q, et al. Effects of Ta content on the oxidation and high-temperature tribological behaviors of (Zr, Ta) N coating deposited by double-cathode glow plasma alloy[J]. Ceramics International, 2021, 47(89): 34072-34085.
- [21] Xu J, Wang G D, Lu X, et al. Mechanical and corrosion-resistant properties of Ti-Nb-Si-N nanocomposite films prepared by a double glow discharge plasma technique[J]. Ceramics International, 2014, 40(20): 8621-8630.