

一种定向凝固 Co 基合金的热腐蚀行为

孙跃军¹, 刘梦龙¹, 刘喜中², 张军³

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000;

2. 阜新市产品质量监督检验所, 阜新 123000; 3. 中国科学院力学研究所, 北京 100190)

[摘 要] 利用箱式电阻炉、SEM 等手段, 研究了一种定向凝固 Co 基合金在不同介质中的热腐蚀行为及机理。研究结果表明: 合金在 Na_2SO_4 中的热腐蚀最为严重, 在 $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{NaCl}$ 中的热腐蚀程度最轻。合金在 Na_2SO_4 中的热腐蚀过程中主要发生了酸性熔融反应, 形成了 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Cr_2Ni_3 , $\text{Cr}_4\text{Ni}_{15}\text{W}$ 和 $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$ 等腐蚀产物, 而在 NaCl 中的热腐蚀主要发生了活性氧化反应, 合金在 $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{NaCl}$ 中热腐蚀时, 部分酸性熔融反应和活性氧化反应受到抑制, 主要形成了一系列的 Ni-S 化合物。

[关键词] Co 基合金; 热腐蚀; 酸性熔融反应; 活性氧化反应

[中图分类号] TG146.1⁺6; TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0033-04

Hot Corrosion Behavior of a Directional Solid Co-base Superalloy

SUN Yue-jun¹, LIU Meng-long¹, LIU Xi-zhong², ZHANG Jun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Fuxin Supervision and Examination Station of Product Quality, Fuxin 123000, China;

3. Institute of Mechanics Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

[Abstract] The hot corrosion behavior of a directionally solidified Co-base superalloy in different mediums were investigated by using resistance furnace and SEM methods. As showed by the testing results, the most severity corrosion occurred in Na_2SO_4 , and the least in $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{NaCl}$ when the alloy was corroded at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 hours. Analysis of SEM and XRD showed that $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Cr_2Ni_3 , $\text{Cr}_4\text{Ni}_{15}\text{W}$ and $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$ formed which indicate acid melting and fusing reaction occurred when the alloy corroded in Na_2SO_4 , oxides and chlorides indicate that active oxidation reaction when corroded in NaCl . For corroding in $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{NaCl}$, some Ni-S compounds formed and the reactions mentioned above were restrained.

[Key words] Co-base superalloy; hot corrosion; acid melting and fusing reaction; active oxidation reaction

定向凝固 Co 基高温合金比镍基和铁基合金具有更高的初熔温度^[1], 且组织稳定性好, 线膨胀系数低, 并具有优良的抗热疲劳性能^[2], 已经被用于制备航空喷气发动机、工业燃气轮机、舰船燃气轮机的导向叶片^[3]。导向叶片在服役过程中除了受高温和外力作用外, 还会受到 NaCl , Na_2SO_4 等介质的热腐蚀作用, 造成叶片材料的失效^[4], 因此引起了研究者的广泛关注。早期的研究认为, 发生热腐蚀的必要条件是金属表面覆盖一层液态盐膜, 因此大多数关于热腐蚀的研究都集中在 Na_2SO_4 的熔点温度 ($884\text{ }^\circ\text{C}$) 以上^[5-6], 其中 Stringer^[7] 和 Rapp^[8] 对热腐蚀现象做了较为全面的研究, 并提出相应的热腐蚀模型。然而, 后续的研究发现^[9], 在低于 Na_2SO_4 的熔点温度时, 材料也会发生热

腐蚀现象, 且其破坏程度也较为严重。Luthra^[10-11] 的研究结果表明, Co-30Cr 和 Ni-30Cr 在 $650\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的腐蚀速度最快。因此, 针对在沿海区域服役的高温材料, 研究合金的中低温热腐蚀行为具有重要意义。文中选用一种定向凝固 Co 基合金, 重点研究了该合金在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时的热腐蚀行为及其机理。

1 试验

试验材料为一种定向凝固 Co 基合金, 其成分(以质量分数计)如下: $0.51\%\text{C}$, $25.45\%\text{Cr}$, $10.81\%\text{Ni}$, $7.65\%\text{W}$, $0.24\%\text{Mo}$, $1.06\%\text{Al}$, $0.21\%\text{Ti}$, $0.32\%\text{Ta}$, $0.18\%\text{Zr}$, $0.014\%\text{B}$, Co 余量。

将定向凝固合金试棒切成圆片,用丙酮清洗除油,吹干后将饱和盐溶液均匀涂在试样的表面,涂盐量控制在 2.5 mg/cm^2 左右,每种盐中的平行试样为 3 个,然后将涂盐试样放入耐高温的 Al_2O_3 坩埚内,用 YHX-20 远红外烘干箱在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 2 h。将准备好的试样在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的箱式电阻炉中进行静态常压热腐蚀试验,试验时间为 10 h。热腐蚀结束后,把坩埚从炉中取出,待冷却后取出试样,用脱脂棉轻轻将试件表面的盐去除,然后用 PA 2004 型电子天平称量,电子天平的精度为 0.0001 g 。最后用岛津 SSX-550 扫描电子显微镜及 D/max 2200PC 自动 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行观察和分析。

2 结果与分析

2.1 合金在不同介质中的腐蚀增量

表 1 为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时合金在 Na_2SO_4 、 NaCl 以及 $75\%\text{ Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{ NaCl}$ (以质量分数计,全文同)腐蚀介质中腐蚀 10 h 后的热腐蚀增量数据。

表 1 合金在不同介质中的热腐蚀增量

Tab.1 Hot surrosion of the alloy in different mediums

| 试样 | 腐蚀介质 | 腐蚀 时间/h | 腐蚀增量 /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) |
|----------------|--|------------|--|
| 1 [#] | Na_2SO_4 | 10 | 0.025 31 |
| 2 [#] | NaCl | 10 | 0.022 93 |
| 3 [#] | $75\%\text{ Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{ NaCl}$ | 10 | 0.011 45 |

由表 1 可以看出,合金在不同涂盐介质中的热腐蚀程度不同,其中在 Na_2SO_4 中的热腐蚀最为严重,其次为 NaCl ,而在 $75\%\text{ Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{ NaCl}$ 中的热腐蚀程度最小。

2.2 合金在不同介质中的热腐蚀机理

2.2.1 合金在 Na_2SO_4 中

图 1 为合金在 Na_2SO_4 中热腐蚀后表面的微观形貌。可以看出,热腐蚀后合金表面出现了白色块状腐蚀产物(图 1a)以及孔蚀坑(图 1b)。为了进一步确定腐蚀产物的组成,进行了表面 XRD 检测,结果如图 2

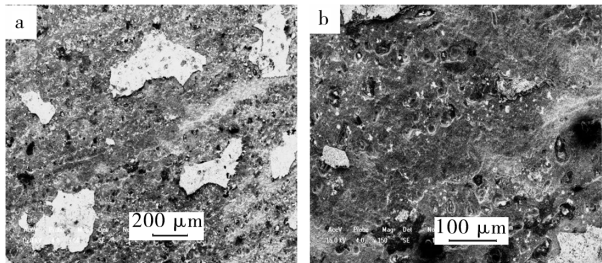


图 1 合金在 Na_2SO_4 中热腐蚀后的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of the alloy after corroded in Na_2SO_4

所示。可以看到,合金在饱和 Na_2SO_4 作用下的腐蚀产物主要为 Ti 、 Al 、 Cr 和 Mo 的氧化物以及 Al 、 Cr 和 Co 的化合物。

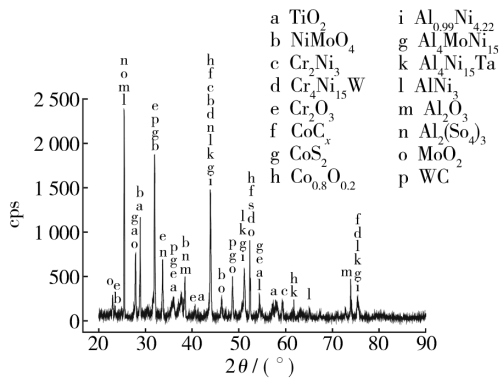


图 2 合金在饱和 Na_2SO_4 中腐蚀产物 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the alloy after corroded in Na_2SO_4

结合图 1a 的腐蚀形貌和图 2 中 XRD 的检测结果可以判断,图 1a 中白色块状腐蚀产物为 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_2 、 Cr_2Ni_3 、 $\text{Cr}_4\text{Ni}_{15}\text{W}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合产物,这表明热腐蚀的过程是一个氧化与腐蚀共同进行的过程。在热腐蚀过程中,随温度的升高, Al 、 Cr 和 Mo 首先被氧化,形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 MoO_2 等氧化物,其中 Al_2O_3 与腐蚀介质 Na_2SO_4 分解出来的 SO_3 发生酸性熔融反应,生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [12]:



图 2 的检测结果表明, Cr_2O_3 并没有参与酸性熔融腐蚀,而是部分形成了 Cr_2Ni_3 、 $\text{Cr}_4\text{Ni}_{15}\text{W}$ 等腐蚀产物,这说明 Cr_2O_3 氧化膜与 Al_2O_3 相比不易被硫化。

合金 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时在 Na_2SO_4 中热腐蚀后另一个典型的特征是发生孔蚀(图 1b)。这说明合金在 Na_2SO_4 热腐蚀过程产生了 MSO_4 (M 即是 Ni 、 Co 等),它与 Na_2SO_4 形成固溶体, $\text{MSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 的共晶温度比较低 [13],其中 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4$ 的共晶温度为 $671\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4$ 共晶温度为 $565\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此,合金在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时的热腐蚀也是在液态盐中进行,高温热腐蚀的机理也同样适合于低温热腐蚀,其机理如图 3 所示 [13]。

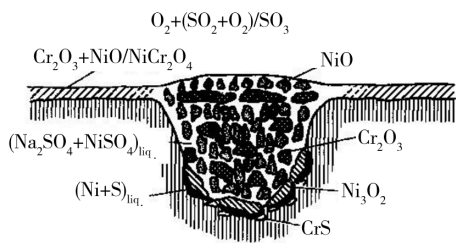


图 3 合金在 Na_2SO_4 中的孔蚀示意图 [13]

Fig.3 Schematic diagram of pitting corrosion of the alloy in Na_2SO_4

孔蚀的发生加剧了合金在 Na_2SO_4 中的腐蚀,这

一结果已被 Luthra^[10] 的研究所证实。由此, 本为连续完整的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 氧化膜被转化为疏松的氧化腐蚀产物层, 导致合金在 Na_2SO_4 中的热腐蚀速率较快。

2.2.2 合金在 NaCl 中

由图 4a 可知, 合金在 NaCl 中热腐蚀后, 表面出现疏松的蜂窝状腐蚀产物, 局部放大后(图 4b)可见, 在大块蜂窝状颗粒的周围分布了大量相互连接的显微空洞。合金在 NaCl 中热腐蚀表面的 XRD 检测结果见图 5。

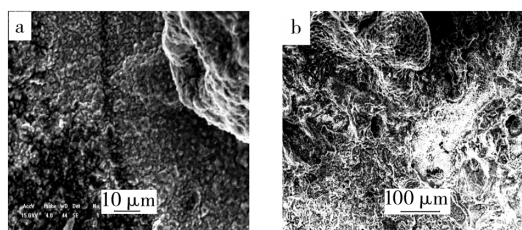


图 4 合金在 NaCl 中热腐蚀后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of the alloy after corroded in NaCl

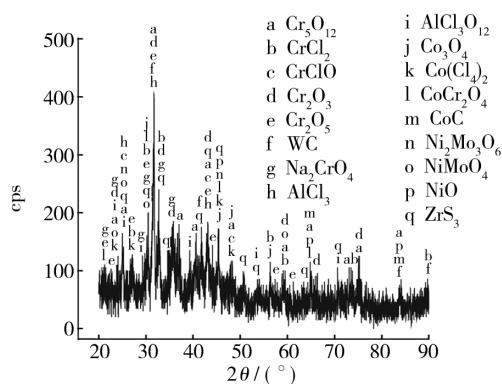
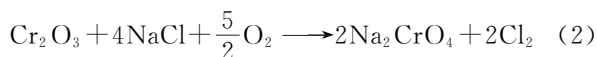


图 5 合金在 NaCl 中热腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of the alloy after corroded in NaCl

根据 XRD 检测结果可知, 合金中大量 Cr 元素被氧化和氯化。Cr 元素在高温时首先被氧化形成 Cr_2O_3 , Cr_2O_3 与 NaCl 盐膜进行反应:



反应形成的 Cl_2 渗透到合金表面, 与合金组元反应, 形成各类金属氯化物:



在此过程中, M_xCl_y 在基体界面处不断积累, 由于金属氯化物的蒸气压通常较高, 并且熔点远低于其相应的氧化物, M_xCl_y 将以气态形式透过 Cr_2O_3 与 Na_2CrO_4 向外逸出, 随着氧势升高, 向氧化物转变, 在环境-盐膜界面逐渐堆积, 进而形成氧化膜:



由于二次形成的氧化膜伴随有气态物质, 如 M_xCl_y , Cl_2 的生成, 所以腐蚀产物较为疏松, 呈蜂窝状, 这一现象已被 Luthra^[11] 的研究所发现。

相对于饱和 Na_2SO_4 热腐蚀中分解氧化膜的酸性熔融和孔蚀反应, NaCl 热腐蚀中的活化氧化机制的破坏程度更小, 所以涂以饱和 NaCl 的试样具有更高的耐蚀性。

2.2.3 合金在混合盐中

图 6 为合金在混合盐 (75% Na_2SO_4 + 25% NaCl) 作用下的腐蚀产物形貌。图 6a 中可以看到块状腐蚀产物以及孔蚀痕迹。放大之后(图 6b), 可以看到白色块状腐蚀产物分散在贝壳条纹状的组织上。

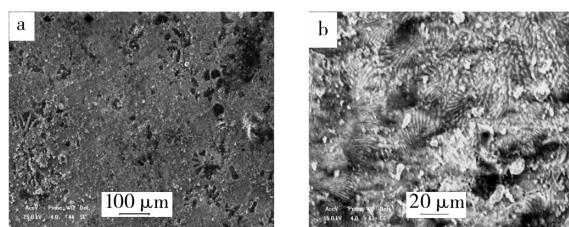


图 6 合金在混合盐中的热腐蚀形貌

Fig. 6 Surface morphology of the alloy after corroded in the mixture of salts

图 7 表明, 合金在混合盐中热腐蚀时, 除了生成氧化物和氯化物外, 还生成了一系列的 Ni-S 化合物。

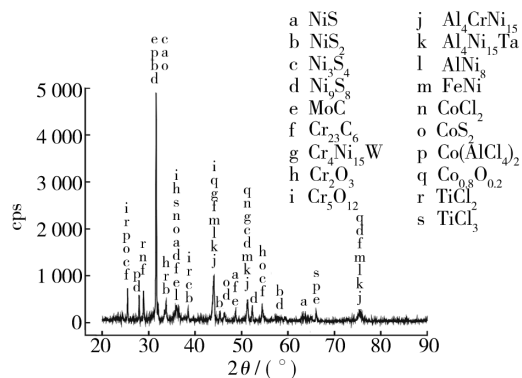


图 7 合金在混合盐中热腐蚀的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of the alloy after corroded in the mixture of salts

NaCl 的熔点是 801°C , Na_2SO_4 的熔点是 884°C , 形成 75% Na_2SO_4 + 25% NaCl 混合体系时, 生成 621°C 的低熔点共晶物^[13], 故低温热腐蚀仍是在液态盐中进行。热腐蚀开始时, 试样表面外层直接与所涂的盐及空气中的氧作用, 形成 Al 和 Cr 的氧化物, 而试样内层氧化物主要为 S, O 交互扩散渗入而形成的^[14]。合金氧化的同时, 在试样-盐膜界面附近产生硫化物与硫酸盐混合区, 在该区域 Ni 和 Co 与 S 反应生成硫化物, 同时伴有孔蚀发生。在腐蚀开始的较短时期内, S 刚开始扩散, 腐蚀速率较慢, 期间主要形成硫化物。硫化

物呈条纹状分布^[11],当腐蚀积累到一定时间时,Cl 离子的破坏作用则开始显现^[10],伴随一定的氯化物生成,白色的氯化物分布在条纹状硫化物之上。

两种混合盐共同作用时,Al₂(SO₄)₃ 和 Na₂CrO₄ 等反应产物并未出现,由此可以推断 Na₂SO₄ 中的酸性熔融反应和 NaCl 中活化氧化作用在一定程度上均受到了抑制。

3 结论

1) 定向凝固 Co 基合金在 Na₂SO₄ 中的热腐蚀最为严重,其次为 NaCl,在 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl 中的热腐蚀程度最轻。

2) 合金在 Na₂SO₄ 中的热腐蚀过程,主要发生了酸性熔融和孔蚀反应,形成了 Al₂(SO₄)₃ 和 Cr₂Ni₃ 和 Cr₄Ni₁₅W 等腐蚀产物。

3) 合金在 NaCl 中的热腐蚀主要发生了活性氧化反应,形成了氧化物和氯化物。

4) 合金在 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl 中热腐蚀时,部分酸性熔融反应和活性氧化反应受到抑制,主要形成了一系列的 Ni-S 化合物。

[参 考 文 献]

- [1] 朱日彰,卢亚轩.耐热高温合金[M].北京:化学工业出版社,1996:95—103.
- [2] 朱日彰,何业东,齐慧滨.高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M].上海:上海科技出版社,1995:313—320.
- [3] SIMS C T. 高温合金:宇航和工业动力用的高温材料[M].赵杰,等,译.大连:大连理工大学出版社,1998:246—275.
- [4] 柳文林,徐可君,段成美.军用航空发动机的腐蚀及腐蚀控制[J].腐蚀科学与防护技术,2005,17(2):116—118.
- [5] SIMONS E L, BROWNING G V. Sodium Sulfate in Gas Turbines[J]. Corrosion, 1955(11):505—514.
- [6] BORNSTEIN N S, Decrescente M A. The Role of Sodium and Sulfure in the Accelerated Oxidation Phenomena-sulfidation[J]. Corrosion, 1970(26):209—214.
- [7] STRINGER J. High-temperature Corrosion of Superalloys[J]. Material Science and Technology, 1987(3):482—493.
- [8] RAPP R A. Chemistry and Electrochemmistry of the Hot Corrosion of Metals[J]. Corrosion-nace, 1986, 42(10):568—577.
- [9] SHI S T, ZHANG Y S, LI X M. Sub-melting Point Hot Corrosion of Alloys and Coatings[J]. Materials Science and Engineering, 1989(120):277—282.
- [10] LUTHRA K L, SHORES D A. Mechanism of Na₂SO₄ Induced Corrosion at 600~900 °C[J]. Solid-state Scicence and Technology, 1980(13):2202—2210.
- [11] LUTHRA K L. Low Temperature Hot Corrosion of Cobalt-base Alloys: Part I. Morphology of the Reaction Product[J]. Metallurgical Transaction, 1982(13):1843—1852.
- [12] TZVETKOFF T Z, GIRGINOV A, BOJINOV M. Corrosion of Nickel, Iron, Cobalt and Their Alloys in Molten Salt Electrolytes[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 5561—5575.
- [13] 李铁藩.金属高温氧化和热腐蚀[M].北京:化学工业出版社,2003:257—269.
- [14] 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.
- [6] BARSHILIA, HARISH C, PRAKASH M, et al. Structure, Hardness and Thermal Stability of TiAlN and Nanolayered TiAlN/CrN Multilayer Films[J]. Vacuum, 2005, 77(2):169—179.
- [7] 李钦虎,王军.磁控反应溅射沉积 CrN 薄膜的抗氧化性研究[J].表面技术,2005,34(6):40—43.
- [8] 刘家俊.材料磨损原理及其耐磨性[M].北京:清华大学出版社,1993.
- [9] 丁志敏,王树娟,沈长斌,等.钢基体铝镀层陶瓷氧化膜的摩擦磨损特性研究[J].摩擦学学报,2009,29(5):447—450.
- [10] 王承鹤.塑料摩擦学[M].北京:机械工业出版社,1994.
- [11] 宋振玲,徐丽文,印培萍.塑料摩擦磨损特性与选材的关系[J].机械工程材料,1980(3):46—52.

(上接第 29 页)