

一种镍基单晶合金在不同介质中的热腐蚀行为

孙跃军¹, 刘喜中², 刘梦龙¹, 张军³

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 阜新市产品质量监督检验所, 辽宁 阜新 123000; 3. 中国科学院 力学研究所, 北京 100190)

摘要:利用高温热处理炉、扫描电镜和 X 射线衍射仪等研究了镍基单晶合金在 Na_2SO_4 、 NaCl 以及 $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 中的热腐蚀行为。结果表明:在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀 10 h 时,镍基合金在 $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 溶液中的热腐蚀最为严重,其次为 Na_2SO_4 ,在 NaCl 中的热腐蚀程度最轻;合金在 Na_2SO_4 溶液中主要发生氧化-硫化反应,腐蚀产物主要由 Al_2O_3 、 NiO 、 Cr_2S_3 、 Ni_3S_2 、 NiCr_2O_4 和 TiS 组成;在 NaCl 溶液中的热腐蚀主要发生氧化反应,腐蚀产物主要由 Na_2CrO_4 、 NiO 和 Al_2O_3 组成;在 $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 溶液中的热腐蚀以氧化-硫化为主,腐蚀产物主要为 Al_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 、 CrO 、 CrS 、 Ni_3S_2 以及少许 CoCr_2S_4 。

关键词:镍基单晶合金;热腐蚀;腐蚀产物

中图分类号:TB35

文献标识码:A

文章编号:1001-3814(2012)24-0046-04

Hot Corrosion Behavior of Ni-based Single Crystal Superalloy in Different Mediums

SUN Yuejun¹, LIU Xizhong², LIU Menglong¹, 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 Ni-based single crystal superalloy in different mediums was investigated. The corrosion testing results show that the most serious corrosion occurs in $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ medium, and the least in NaCl when the alloy is corroded at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 10h. When the alloy is corroded in Na_2SO_4 medium, Al_2O_3 , NiO , Cr_2S_3 , Ni_3S_2 , NiCr_2O_4 and TiS form, which indicate that the oxidation and sulfuration reaction occurs. For corroding in $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$, oxides and sulfides such as Al_2O_3 , NiO , TiO_2 , CrO , CrS , Ni_3S_2 and CoCr_2S_4 form, which mean that the oxidation and sulfuration reactions occur in the medium at $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: Ni-based single crystal superalloy; hot corrosion; corrosive production

镍基单晶合金做为叶片材料被广泛应用于航空涡轮发动机,由于受到燃料燃烧时形成的 Na_2SO_4 和海洋气氛中 NaCl 等介质的复合作用,要求叶片材料不仅要有较高的力学性能,同时要具有较好的耐热腐蚀能力^[1-2]。目前应用的二代以上镍基合金中均含有不同含量的稀贵金属 RE 元素^[3-4],合金的成本较高。MC2 合金是法国航空航天研究院研制的一种不含 RE 的低成本高性能镍基合金^[5],其综合力学性能已经达到二代单晶合金的水平,并获得应用。然而,针对该合金热腐蚀性能的研究却尚未见报道。因此,研究该合金的热腐蚀行为对它的应用具有重要意义。

收稿日期:2012-05-23

作者简介:孙跃军(1972-),男,内蒙古赤峰人,副教授,博士,从事金属材料强化研究;E-mail:sunyuejun0001@163.com

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用镍基单晶高温合金,合金的主要成分为(质量分数,%):5.0Co、5.0Al、8.0W、2.0Mo、1.0Ti、6.0Ta、7.0Cr,余量为 Ni。

1.2 实验方法

将镍基单晶合金试棒切成圆片,并经 $0\# \sim 800\#$ 砂纸打磨后测量试样的尺寸。用丙酮清洗表面除油,用 PA 2004 型电子天平称重。将饱和盐溶液均匀涂在试样的表面,通过称重控制涂盐量在 2 mg/cm^2 左右,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 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 2h。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 10h。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粒除去,然后称重。用岛津 SSX-550 扫描电镜及 D/max 2200PC 自动 X 射线衍射仪对腐蚀产物的相组成进行分析。

2 实验结果与分析

2.1 合金在不同腐蚀介质中的腐蚀增重

表 1 为镍基单晶合金在饱和 Na₂SO₄、饱和 NaCl 以及 75%Na₂SO₄+25%NaCl 腐蚀介质中腐蚀 10h 后的热腐蚀增重数据。可看出,合金在不同涂盐介质中的热腐蚀程度不同,其中在 75%Na₂SO₄+25%NaCl 中的热腐蚀最为严重,其次为 Na₂SO₄,而在 NaCl 中的热腐蚀程度最小。

表 1 合金在不同介质中热腐蚀增重
Tab.1 Hot corrosion mass gain of the alloy in different mediums

试样编号	腐蚀介质	单位面积增重/(g·cm ²)
1#	Na ₂ SO ₄	0.00334
2#	NaCl	0.00150
3#	75%Na ₂ SO ₄ +25%NaCl	0.0195

2.2 合金不同介质中的热腐蚀行为

2.2.1 合金在 Na₂SO₄ 中的热腐蚀行为

图 1 为合金在 Na₂SO₄ 中热腐蚀 10h 后的表面形貌。可看出,合金热腐蚀后,表面凹凸不平,主要形成团絮状腐蚀产物。另外,还有部分小块状和颗粒状腐蚀产物附着在合金表面。

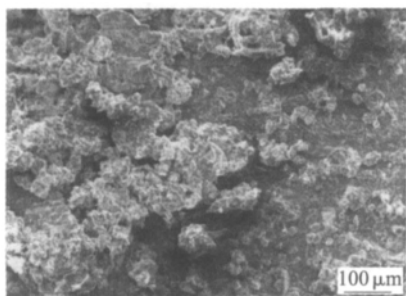


图 1 合金在 Na₂SO₄ 中热腐蚀后的表面形貌
Fig.1 Surface morphology of the alloy after corroded in Na₂SO₄

为确定合金在 Na₂SO₄ 中热腐蚀产物的组成,进行表面 XRD 分析,结果见图 2。可知,700℃ 时合金在 Na₂SO₄ 中腐蚀产物主要由 Al₂O₃、NiO、Cr₂S₃、Ni₃S₂、NiCr₂O₄ 和 TiS 组成。

结合 XRD 测试结果和腐蚀产物的形貌可知,合金在 Na₂SO₄ 中热腐蚀过程中主要发生氧化与硫化反应。氧化过程中合金中的 Al 和 Cr 元素与空气中的氧结合生成 Al₂O₃ 与 Cr₂O₃,这些氧化物与腐蚀

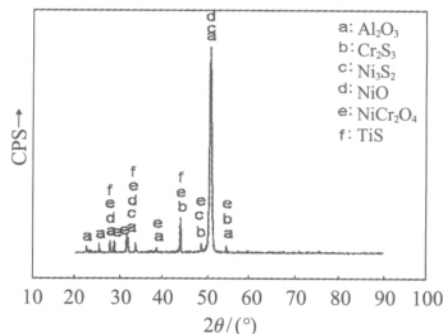
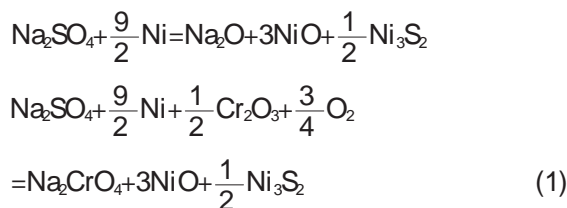


图 2 合金在饱和 Na₂SO₄ 腐蚀产物的 XRD 图
Fig.2 XRD pattern of the alloy after corroded in Na₂SO₄

介质 Na₂SO₄ 分解出来的 Na₂O 和 SO₃ 分别反应,发生碱性熔融反应与酸性熔融反应^[6],不易再形成保护性的氧化膜来修补已破坏的保护层,造成基体合金直接与大气中氧和硫酸钠接触,形成镍的氧化物以及硫化物^[7]:



低熔点硫化物 Ni₃S₂(熔点 787℃)可与 Ni 形成更低熔点的共晶体(熔点 645℃)^[8]。一方面,液态的硫化物及其共晶体可沿晶界向金属内部浸透;另一方面,液态硫化物及其共晶体比氧化物的晶体缺陷数高得多,为金属的扩散提供了快速通道,从而导致基体合金加速氧化。

2.2.2 合金在 NaCl 中的热腐蚀行为

图 3 为实验合金在 NaCl 中热腐蚀后的表面形貌。可知,合金在 NaCl 中热腐蚀后,表面出现团絮状腐蚀产物。

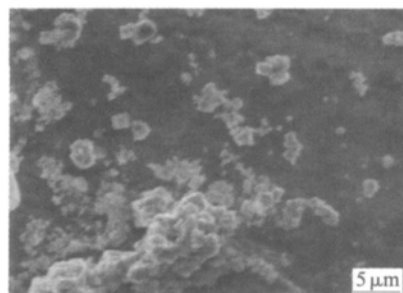


图 3 实验合金在 NaCl 中热腐蚀后的表面形貌
Fig.3 Surface morphology of the alloy after corroded in NaCl

实验合金在 NaCl 中热腐蚀表面的 XRD 结果

如图 4 所示。可知,合金在 NaCl 中的腐蚀产物主要由 Na_2CrO_4 、 NiO 、 Al_2O_3 以及 NaCl 组成。

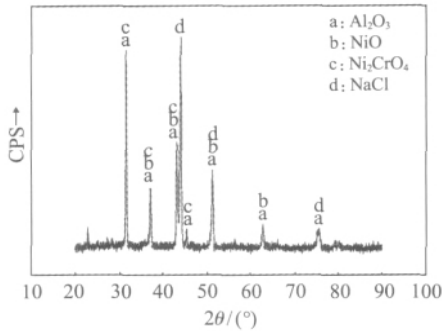
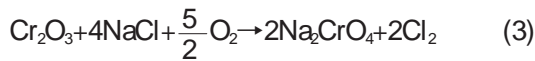
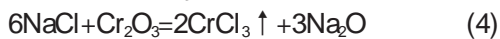


图 4 合金在 NaCl 中热腐蚀产物的 XRD 图
Fig.4 XRD pattern of the alloy after corroded in NaCl

结合 XRD 测试结果和腐蚀产物的形貌可知,合金在 NaCl 中热腐蚀过程,合金中的 Al 和 Cr 首先发生氧化反应,形成 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 氧化层(图 3 中贴近基体的黑色部分)。在 NaCl 的作用下, Cr_2O_3 又形成团絮状的 Na_2CrO_4 ,其反应机理如下^[7]:



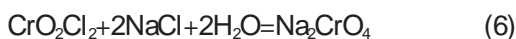
大量热腐蚀试验表明,无论固态、液态或气态的氯化钠对 Cr_2O_3 氧化膜都有破坏作用^[9],固态时的破坏作用一般在 400°C 以下就开始发生。气态浸蚀的临界温度较高,一般在 $700\sim 750^\circ\text{C}$,在高温区对氧化膜的破坏性比低温区更为严重。 700°C 时,NaCl 能使 NiMoNiC90 合金表面氧化膜(Cr_2O_3)的 32% 遭到破坏, $750\sim 800^\circ\text{C}$ 时,破坏程度达到 60% 左右^[9]。氯化钠对保护性氧化膜(Cr_2O_3)的破坏与其反应机理有关。一方面,氯化钠直接与表层保护性氧化膜 Cr_2O_3 反应,生成易挥发的 CrCl_3 :



另一方面,氯化钠蒸气通过氧化膜的微裂纹进入氧化膜与合金基体之间,反应生成的气态氯化物压力足以使氧化皮向上浮动并破裂,从而造成大面积氧化膜的破损,其反应方程式为:



气态 CrO_2Cl_2 存在时间极短,很快转化成铬酸盐,其反应方程式为:



2.2.3 合金在 75% Na_2SO_4 +25%NaCl 中的热腐蚀行为

图 5 为实验合金在 75% Na_2SO_4 +25%NaCl 混合溶液中的腐蚀形貌。可知,在合金腐蚀后,表面形成块状、脊状等腐蚀产物,产物的形貌较复杂。

为确定合金在 75% Na_2SO_4 +25%NaCl 中的腐蚀

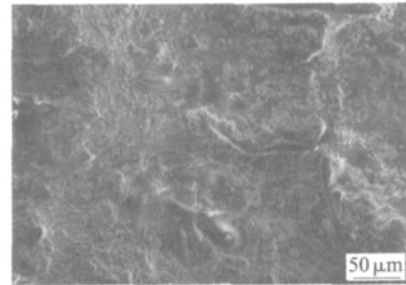


图 5 合金在 75% Na_2SO_4 +25%NaCl 中的热腐蚀形貌
Fig.5 Morphology of the alloy after corroded in 75% Na_2SO_4 +25%NaCl

产物,将腐蚀产物进行 XRD 检测,测试结果见图 6。可知,合金表面的腐蚀产物主要为 Al_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 、 CrO 、 CrS 、 Ni_3S_2 以及 CoCr_2S_4 。

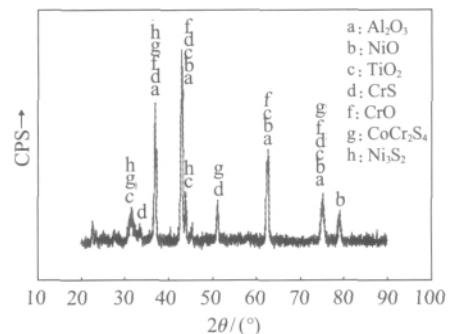


图 6 合金在 75% Na_2SO_4 +25%NaCl 热腐蚀的 XRD 图
Fig.6 XRD pattern of the alloy after corroded in 75% Na_2SO_4 +25%NaCl

结合 XRD 测试结果以及腐蚀产物的形貌分析可以知道,合金在 75% Na_2SO_4 +25%NaCl 溶液中的热腐蚀主要以氧化-硫化为主。

热腐蚀过程中,合金氧化后形成 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 氧化膜在腐蚀介质的作用下遭到破坏,从而造成硫酸钠与基体合金直接接触,生成硫化物。另外,由于氧化膜的破坏,使得合金基体直接与氧气接触,造成合金中的 Ni、Ti 等元素也被氧化,形成相应的氧化物。

与纯 Na_2SO_4 和 NaCl 腐蚀介质相比,合金在 75% Na_2SO_4 +25%NaCl 的腐蚀速度更快,这是因为在 Na_2SO_4 中加入 NaCl 后,使腐蚀介质由固态转变为液态,加速了金属的腐蚀速率。

从 NaCl- Na_2SO_4 体系的相图^[10]可知。加入 NaCl 以后, Na_2SO_4 沉积盐中的熔点降低。

对于本研究所应用的腐蚀介质来说,成分为 Na_2SO_4 75wt%+NaCl25wt%混合盐的熔点为 675°C ,因此在 700°C 时合金的热腐蚀已在液态中进行,导致合金的腐蚀速度较快。

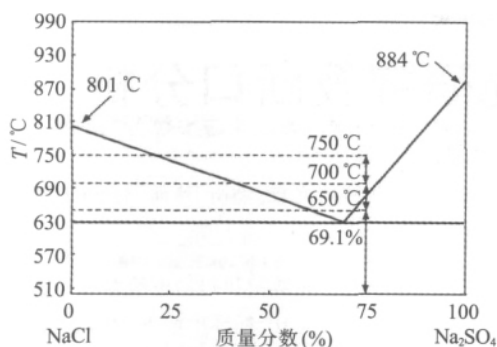


图 7 NaCl-Na₂SO₄ 相图
Fig.7 Phase diagram of NaCl-Na₂SO₄

3 结论

(1) 镍基单晶合金在 75%Na₂SO₄+25%NaCl 中的热腐蚀最为严重,其次为 Na₂SO₄,在 NaCl 中的热腐蚀程度最轻。

(2) 合金在 Na₂SO₄ 中热腐蚀过程中主要发生氧化与硫化反应,腐蚀产物主要由 Al₂O₃、NiO、Cr₂S₃、Ni₃S₂、NiCr₂O₄ 和 TiS 组成。

(3) 合金在 NaCl 中的热腐蚀主要发生了氧化反应,形成了金属氧化物。

(4) 合金在 75%Na₂SO₄+25%NaCl 中热腐蚀时,主要发生氧化-硫化反应,NaCl 的加入,加速了合金腐蚀速率。

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.
- [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,1995:313-320.
- [3] Ford D A, Arthey R P. Development of single crystal alloys for specific engine application [C]. In:Superalloys 1984. Warrendale: The Metallurgical Society, 1984: 115-124.
- [4] Caron P, Tasadduq K. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. Aerosp. Sci. Technol, 1999, 3:513-523.
- [5] Caron P. High γ' Solvus New Generation Nickel-based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applions [A]. Superalloys 2000[C]. 2000, 737-746.
- [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.
- [7] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[D]. 北京:金属高温氧化和热腐蚀, 2003:257-269.
- [8] 李美柱. 金属的高温腐蚀[M]. 北京:冶金工业出版社, 2001. 34-36.
- [9] 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.
- [10] 李云,郭建亭,袁超. 镍基铸造高温合金 K35 的热腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, (8): 251-254. □

(上接第 45 页)

为避免出现混晶现象,一般采用提高该道次的轧制温度或增大变形量的方法。由图 4 可知,在保证应变速率和轧制温度不变的前提下,第二道次的实际真应变与发生完全再结晶所需的最小真应变差值 $\Delta\varepsilon=0.052$ 。因此,实验采用提高真应变的方法来使 F2 道次位于完全再结晶区。改进后的轧制工艺取得了明显效果,热轧板显微组织均一,力学性能满足 DC04 级别深冲钢要求,如表 3 所示。

表 3 试样的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of testing steel

	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	A80mm	r	n
目标	140~210	270~350	38	1.8	0.18
实际	167	290	40.5	2.48	0.208

3 结论

(1) DC04 钢动态再结晶数学模型以及动态动态再结晶的判定条件为: $Z=\dot{\varepsilon} \exp(\frac{194.021}{RT})$; $Z=8.817$

$\times 10^7 \exp(15.736\varepsilon_c)$, $Z=8.009 \times 10^7 \exp(9.928\varepsilon_c)$ 。

(2) 利用三维动态再结晶判定图,可辅助现场判定各道次动态再结晶状态并制定合理的轧制工艺,有效避免混晶现象的产生,提升产品质量。

参考文献:

- [1] Flemming G, Hensger K E. Present and future CSP technology expands product range [J]. AISE Steel Technology, 2001, (1): 53-57.
- [2] 田乃媛. 薄板坯连铸连轧[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004.
- [3] 齐俊杰,黄运华,张跃. 微合金钢[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006. 115-121.
- [4] 王瑞珍,杨忠民,车彦民. 低碳钢 Q235 奥氏体的动态再结晶与动态相变[J]. 钢铁研究学报, 2006, (1): 28-33.
- [5] 王凯,王建军,白玉光,等. X60 管线钢高温变形行为和组织性能的研究[A]. 2002 年微合金化技术国际研讨会论文集[C]. 2002.
- [6] 何建中,刘雅政,史秉华. Q345 含 Nb 低碳钢 CSP 轧制时动态再结晶的研究[J]. 特殊钢, 2005, (3): 9-11. □