

非晶态 Al_2O_3 涂层的高温热腐蚀性能^①

朱圣龙 王福会 楼翰一 吴维支

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所)

摘 要

用反应溅射方法在高温合金 GH30 (Ni-20 Cr-0.2 Ti) 上沉积了约 6 μm 的非晶态 Al_2O_3 涂层。研究了 Al_2O_3 涂层的抗热腐蚀性能。实验表明, 在 1 123 K 的熔融硫酸盐中, Al_2O_3 涂层能大大降低试样的热腐蚀速率, 消除内硫化, 而且此涂层具有良好的粘附性。虽然 Al_2O_3 涂层在预先的真空退火处理中发生龟裂, 但是在热腐蚀中龟裂纹被新形成的氧化物所愈合。

关键词: Al_2O_3 涂层 高温热腐蚀 反应溅射

在舰载飞机的发动机及许多工业燃气轮机中, 热腐蚀是用高温合金制造的涡轮叶片破坏的一种重要形式。Stringer^[1]从实践和理论的角度对高温合金的热腐蚀问题作了综述。一般认为, 能否在合金表面形成稳定的保护性氧化物膜决定着合金热腐蚀性能的好坏。为了提高合金的抗热腐蚀性能, 通常在合金表面施加涂层, 它们包括渗铝层和沉积 MCrAlY 涂层。据最新的实验研究^[2-5], 预先在合金表面制备一层致密的 Al_2O_3 涂层可以在 1 073~1 373 K 大幅度提高试样的抗氧化性能, 而且该涂层具有良好的粘附性。因此可以期望用这一方法改善高温合金在热腐蚀环境中的耐蚀性能。

1 实验方法

基体材料选用高温合金 GH30, 其成分为 Ni-20 Cr-0.2 Ti。将 GH30 冷轧板材切成 20 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm 大小的试样, 用金相砂纸磨光, 然后进行喷丸处理, 最后在清洗液中用超声波清洗。采用直流平面磁控溅射仪制备 Al_2O_3 涂层。矩形靶的有效溅射面积约 300 cm^2 。靶材是 99.99% 的纯铝。试样挂在可旋转的样品架上, 与靶的平均距离为 10 cm。溅射气体通入前

的背底真空度为 5×10^{-3} Pa。溅射时, 氩气分压为 0.3 Pa, 氧分压为 0.35 Pa。透射电子衍射实验表明, 反应溅射获得的 Al_2O_3 涂层是非晶态^[6]。在真空中对样品进行退火处理, 以便改善 Al_2O_3 涂层的性能^[9]。

热腐蚀实验采用半浸盐法和涂盐法 (涂覆的盐膜约 4~5 mg/cm^2)。试验温度为 1 123 K。熔盐成分为 75% Na_2SO_4 + 25% K_2SO_4 。每隔 20 h 将试样取出, 空冷至室温, 用沸水清洗试样上的盐, 称量后换新盐继续实验。最后用各种方法分析试样的腐蚀产物和测定腐蚀深度。

2 实验结果及讨论

2.1 动力学曲线

图 1 为有和无 Al_2O_3 涂层的试样在热腐蚀实验中的质量变化-时间关系曲线。从图中可以看到, 在同一腐蚀条件下, 有 Al_2O_3 涂层的样品质量减少量比无涂层样品几乎低一个数量级, 说明 Al_2O_3 涂层具有相当好的保护性能。在本实验条件下, 半浸盐腐蚀显然比涂盐腐蚀苛刻得多。然而有 Al_2O_3 涂层的样品即使在更苛刻的半浸盐腐蚀实验中的腐蚀速率仍比无涂层样品在涂盐腐蚀实验中的腐蚀速率低得多。腐

① 国家自然科学基金青年基金资助项目, 实验在中国科学院腐蚀科学开放研究实验室完成; 1992 年 8 月 28 日收到初稿

蚀之后样品表面的盐膜和坩埚内的盐均变成了黄色,说明有 CrO_4^{2-} 离子溶入盐中。称量样品前已将样品表面的盐膜清洗干净,样品的质量减少量在一定程度上代表着样品表面被溶解掉的氧化物量。所以可以推断试样在腐蚀过程中发生了酸碱熔融。

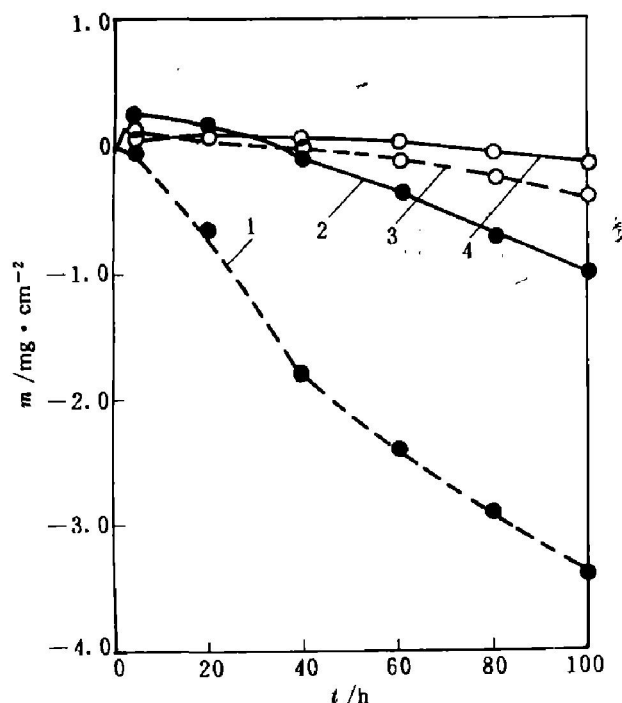


图1 热腐蚀动力学曲线 (1 123 K)

m —质量; 1—GH30, 半浸盐; 2—GH30, 涂盐;
3—GH30+ Al_2O_3 , 半浸盐; 4—GH30+ Al_2O_3 , 涂盐

2.2 表面分析

X射线衍射分析表明,热腐蚀实验之后,无涂层试样表面为 Cr_2O_3 和少量的 NiCr_2O_4 , 有

Al_2O_3 涂层的试样表面包括 Al_2O_3 和少量的 Cr_2O_3 。

图2为经100 h半浸盐腐蚀后的表面形貌。 Al_2O_3 涂层没有剥落,但有裂纹,实际上在溅射后的真空退火处理中 Al_2O_3 涂层已经发生龟裂^[3]。能谱分析表明,热腐蚀后 Al_2O_3 涂层的龟裂纹内有 Cr_2O_3 生成。虽然无涂层试样表面的 Cr_2O_3 层无明显的裂纹,但其晶粒间的结合不如 Al_2O_3 涂层的晶粒接合得那么致密。

2.3 金相分析及剖面电子探针分析

图3和图4分别为断面全相照片和电子探针分析结果。从试样断面的金相照片可以看到,经100 h的半浸盐热腐蚀后,无 Al_2O_3 涂层保护的GH30不仅有疏松的表面氧化物层和很深的内氧化而且还有60 μm 左右深的内硫化物层;但是有 Al_2O_3 涂层的试样既无内氧化又无内硫化。图3还显示了 Al_2O_3 涂层的龟裂纹在热腐蚀过程中被 Cr_2O_3 堵塞。显然,在真空退火过程中形成的 Al_2O_3 涂层龟裂纹试样的热腐蚀行为有不良影响,因为它使基体合金直接暴露在熔融硫酸盐之中。相对于受 Al_2O_3 涂层保护的面积, Al_2O_3 涂层龟裂纹引起的无保护区域的面积所占的比重很小,那么在该无保护区域发生的腐蚀反应不会引起表面熔盐碱度发生很大变化。因此, Cr_2O_3 对 Al_2O_3 涂层龟裂纹的愈合阻止了熔盐进一步通过 Al_2O_3 涂层龟裂纹对基体进行腐蚀。

从无涂层试样经100 h半浸盐热腐蚀后的

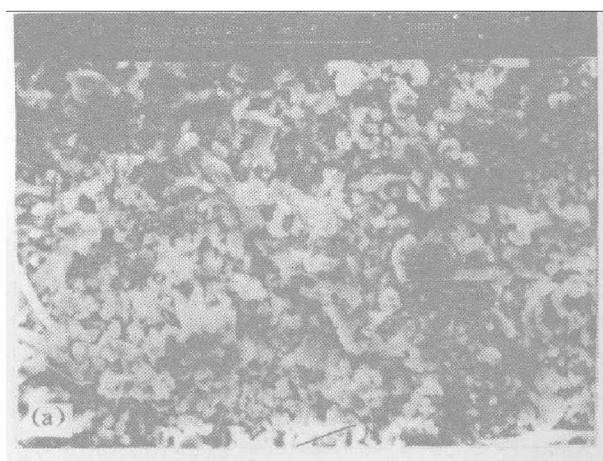


图2 经100 h半浸盐腐蚀后的SEM表面形貌

(a) —GH30; (b) —GH30+ Al_2O_3

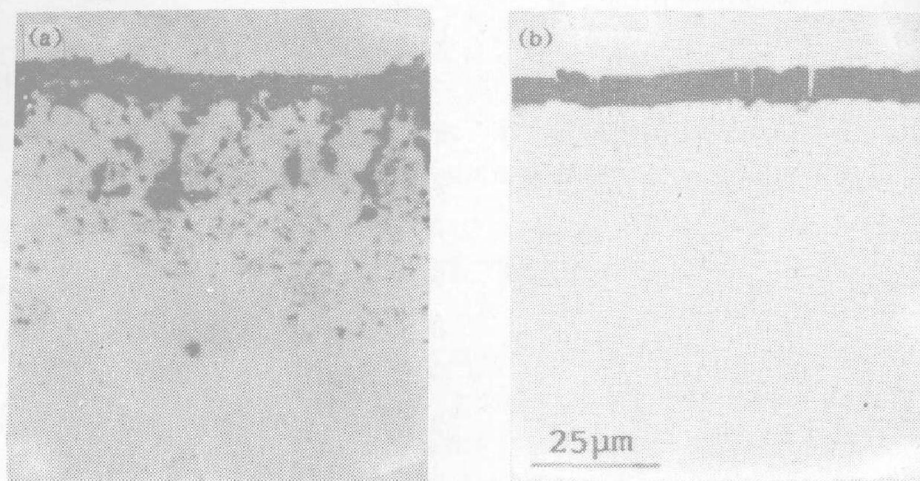


图3 经100h半浸盐腐蚀后的剖面光学形貌

(a) —GH30; (b) —GH30+Al₂O₃

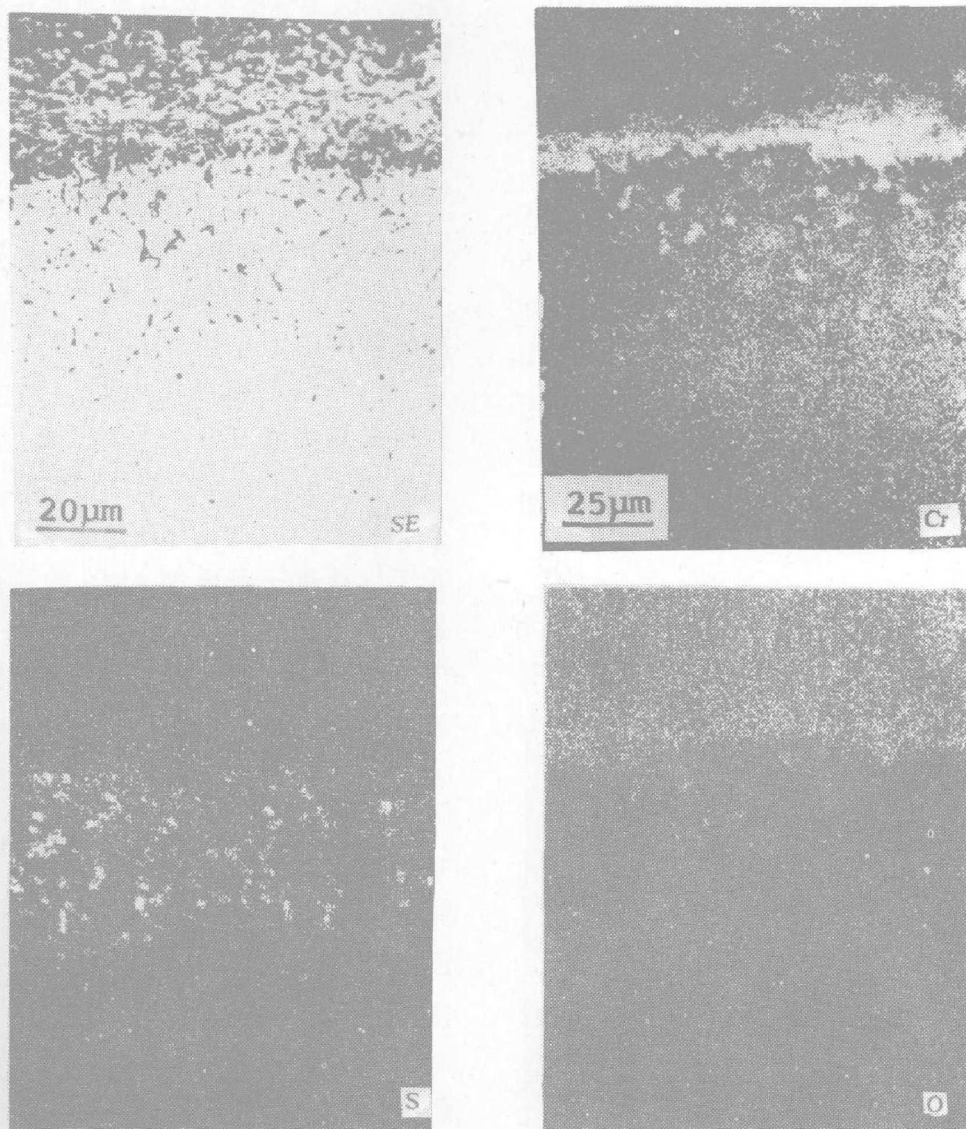
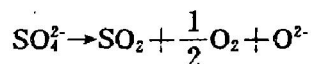


图4 半浸盐腐蚀后GH30剖面元素分布像

剖面电子探针分析结果可以看到,半浸盐热腐 蚀实验后无涂层GH30试样表面是Cr₂O₃,氧化

物层下的金属基体上有约 60 μm 深的内硫化物侵入。这些结果表明, 无涂层的样品的热腐蚀主要包括内硫化和碱性熔融。涂盐热腐蚀后试样的腐蚀程度更轻微。其表面为数微米深的内氧化物, 在更深处有少量的硫化物。有 Al_2O_3 涂层的试样经半浸盐热腐蚀后的腐蚀程度与经涂盐热腐蚀后的腐蚀程度无差别。发生碱性熔融的前提条件是反应



向右进行, 使熔盐碱度升高。无涂层时, 熔盐直接接触金属, 硫化反应和氧化反应消耗了 SO_2 和氧, 使得上述反应得以向右进行从而增大熔盐碱度。这导致了碱性熔融。因此, 腐蚀将以较快速率进行。若预先在合金表面沉积 Al_2O_3 涂层, 则由于 Al_2O_3 涂层大大减缓了硫化反应和氧化反应的剧烈程度, 熔盐更偏中性, 从而减小了发生碱性熔融反应的可能。这就是非晶态 Al_2O_3 涂层能够提高高温合金在热腐蚀环境中的抗腐蚀性能的原因。

(上接 53 页)

3.14 的 SiC 粒子飘浮在比重为 2.6 的铝合金熔体上面。向铝合金熔体加入 SiC 粒子时, 如果搅拌产生的摩擦力不能充分去除 SiC 粒子表面吸附的气体, 其表面吸附的气体间的作用力会使 SiC 粒子聚集成团, 伴有空洞产生。因此, 凡是能有利于去除 SiC 粒子表面吸附的气体的措施, 都会有利于消除凝聚体, 使 SiC 粒子在铝合金中均匀分散。经真空烘烤 SiC 粒子, 有效地除去了表面吸附的气体, 因而能得到几乎没有凝聚体的复合材料。

3 结论

(1) 在高温热腐蚀环境中, Al_2O_3 涂层大大降低了高温合金 GH30 的热腐蚀速率, 消除了内硫化, 具有良好的粘附性, 且不发生剥落;

(2) Cr_2O_3 对 Al_2O_3 涂层龟裂纹的愈合阻止了熔盐通过涂层龟裂纹对基体进行腐蚀。

参考文献

- 1 Stringer J. *Mater Sci Technol*, 1987, 3, 42.
- 2 Morssinkhof RWJ *et al.* *Mater Sci Technol*, 1989, A121, 449.
- 3 Wang F *et al.* *China J Met Sci Technol*, 1992, 8, 448.
- 4 Wang F *et al.* In: 3rd International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez France, 1992.
- 5 Zhu S *et al.* 1st Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Hangzhou, China, 1992.
- 6 Lou H *et al.* *Acta Metall Sinica*, 1991, 4B (6), 450.

4 结 论

SiC 粒子表面吸附的气体妨碍 SiC 粒子与铝合金熔体接触。真空烘烤处理能有效地除去吸附的气体, 促进 SiC 粒子在铝合金熔体中均匀、弥散分布。

参考文献

- 1 土桥正二. 玻璃表面物理化学. 北京: 科学出版社, 1986. 17.