

电弧离子镀 NiCrAlY 涂层对镍基单晶合金热腐蚀行为的影响

卢旭东¹, 田素贵², 王 涛¹, 朱德刚¹

(1. 沈阳理工大学 装备工程学院, 沈阳 110159;

2. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘 要: 采用电弧离子镀技术在镍基单晶合金表面沉积 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层, 研究镍基单晶合金及其 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层在 900 °C 的 75%Na₂SO₄+25% K₂SO₄(质量分数)熔盐中的热腐蚀行为。结果表明: 镍基单晶合金受到了严重的热腐蚀, 镍基单晶合金内部出现了严重的内硫化 and 内氧化现象, 且内硫化物区域和内氧化物区域出现明显分层结构, 与外腐蚀层相邻的区域为内氧化区域, 远离外腐蚀层的基体内部形成内硫化区域; 而 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层在热腐蚀过程中, 表面生成连续的 Al₂O₃ 氧化膜, 且随腐蚀时间延长, Al₂O₃ 氧化膜的厚度增大, 表现出优良的抗热腐蚀性能。

关键词: 镍基单晶合金; 电弧离子镀; 熔盐; 热腐蚀; 内氧化; 内硫化

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

Influence of NiCrAlY coatings by arc ion plating on hot corrosion behaviour of single crystal nickel-based superalloy

LU Xu-dong¹, TIAN Su-gui², WANG Tao¹, ZHU De-gang¹

(1. Equipment Engineering College, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Ni28Cr11Al0.5Y coatings were deposited on a single crystal Ni-base superalloy substrate by arc ion plating. The corrosion behaviors of the superalloy and Ni28Cr11Al0.5Y coatings in molten 75%Na₂SO₄+25% K₂SO₄ (mass fraction) at 900 °C were studied. The results indicate that the superalloy suffer catastrophic hot corrosion, and serious internal oxidation and internal sulfidation occur in a single crystal Ni-base superalloy. The regions near the layer of the surface are identified as the internal oxidizing zones, and the matrix region far from the layer of the surface is identified as the internal sulfidation zone. During the hot corrosion of Ni28Cr11Al0.5Y, the continuous Al₂O₃ oxidation film forms, and with the hot corrosion time increasing, the oxidation film becomes thick and has better hot corrosion resistance property.

Key words: single crystal Ni-base superalloy; arc ion plating; molten sulfate; hot corrosion; internal oxidation; internal sulfidation

镍基合金, 特别是镍基单晶合金, 具有优越的高温力学及抗蠕变性能, 已广泛应用于航空、航天、舰船、动力发电等领域。采用镍基合金制备先进航空发动机、地面燃气发动机叶片等热端部件, 可明显提高发动机的功率和热效率, 因此, 镍基合金一直为广大学者所关注^[1-2]。镍基合金在使用过程中与燃油中的

S、C、K 和 Na 等杂质相遇, 叶片等热端部件表面会沉积 Na₂SO₄ 等沉积物, 这些沉积物在发动机工作期间呈熔融状态, 故发动机叶片在服役期间可遭受高温氧化和热腐蚀破坏^[3]。因此, 镍基合金在设计之初, 既要考虑合金的高温强度, 也要兼顾合金的抗高温氧化及抗热腐蚀性能。合金的耐热腐蚀实验应在与实际工

作条件相似的环境中进行,但从经济上的考虑,大多采用加速试验方法,这其中最重要的试验方法,是在合金表面沉积盐膜,并研究由此引起的热腐蚀^[4]。合金中元素 Al、Ta 是 γ' 相形成元素,随着元素 Al、Ta 含量的提高,合金中 γ' 相的体积分数增加,即可提高合金的高温强度,同时,元素 Al、Ta 也可改善合金的高温抗氧化和抗热腐蚀性能^[5-7]; W、Cr 和 Mo 是基体 γ 相的固溶强化元素,但当合金中元素 Mo 含量大于 2%(质量分数)时,合金的抗氧化性能明显降低^[8]; Cr 是提高镍基合金耐蚀性的重要元素,在高温氧化期间,元素 Cr 在合金表面可形成 Cr_2O_3 保护膜,可延缓合金表面的进一步氧化。适量提高抗氧化和抗腐蚀元素在镍基合金中的含量,仍不能保证合金在苛刻条件下的耐腐蚀要求;为进一步提高镍基合金的使用寿命,保证发动机安全稳定运行,在镍基合金表面施加高温防护涂层是最有效的方法^[9]。采用电弧离子镀技术制备 NiCrAlY 涂层,具有沉积速度快、涂层与基体结合紧密等优点,已被广泛使用^[10]。不同成分镍基合金与 NiCrAlY 涂层可构成不同的合金系统,在服役期间具有不同的氧化和腐蚀规律。目前,在高 Cr 镍基单晶合金表面施加 NiCrAlY 涂层后,所形成的新合金系统的高温热腐蚀行为还有待研究

为此,本文作者设计并制备一种高 Cr 镍基单晶合金,采用电弧离子镀技术在合金表面施加 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层,并对有/无涂层试样在 900 °C 进行熔盐热腐蚀试验,研究涂层及合金基体的热腐蚀行为,并对腐蚀机理进行探讨。

1 实验

实验母合金的成分如下: Al 4.04, Ta 6.74, Co 5.16, Mo 1.35, W 6.29, Cr12.59(质量分数, %), 其余为 Ni。采用选晶法在高温梯度真空定向凝固炉中将母合金制备成[001]取向的单晶试样棒。将试样棒沿垂直于[001]取向切割成 10 mm×10 mm×3 mm 和 10 mm×10 mm×2.5 mm 的两组片状试样,并经 1000 号水磨砂纸机械研磨及抛光。采用国产 MIP-8-800 型电弧离子镀设备在 10 mm×10 mm×2.5 mm 试样表面沉积 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层。其中,沉积参数如下: 电弧电流为 50~60 A, 偏压为-300 V, 沉积为 30 min, 制备的涂层厚度约为 30 μm 。

在 900 °C 采用完全浸盐法进行热腐蚀实验,将有/无涂层试样完全浸入成分为 75% Na_2SO_4 +25% K_2SO_4 (质量分数, 熔点为 830 °C)的熔盐中,腐蚀不同时间

后将试样连同熔盐取出,空冷至室温,用蒸馏水煮沸 0.5 h,将试样表面的盐清除,经烘干后称取质量,视为一个周期;之后,换新盐对有/无涂层试样分别进行 30 和 60 h 熔盐热腐蚀试验。

采用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)及 S-3400N 型扫描电镜(SEM/EDAX)对有/无涂层试样进行相分析及形貌观察,为防止热腐蚀试样表面腐蚀产物在截面磨制期间受损,将其表面进行镀镍处理,以保证腐蚀膜形貌的完整性。

2 实验结果

2.1 合金组织特点与涂层形貌

有/无涂层试样的组织结构及形貌如图 1 所示。由图 1 可见,高 Cr 单晶镍基合金的组织结构由高体积分数的立方 γ' 相以共格方式镶嵌在 γ 基体所组成,合金经电解腐蚀后, γ 基体被溶解, γ' 相得以保留,其组织形貌如图 1(a)所示, γ' 相为立方体形态,尺寸均匀,其立方体边长尺寸约为 0.3 μm 。

合金经电弧离子镀 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层后,合金涂层表面比较粗糙,如图 1(b)所示,大小不等的粒状物分布在涂层表面,表面颗粒的尺寸约为 2~4 μm ,并在涂层表面有少量轻微的裂纹,如图 1(b)中箭头标注所示;从电弧离子镀 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层的横截面形貌可以看出,涂层组织致密,涂层与镍基单晶合金基体之间结合良好,无明显缝隙,涂层呈层状生长的特点,如图 1(c)所示。

2.2 合金的热腐蚀动力学

有/无涂层试样在 900 °C 熔盐中热腐蚀的动力学曲线如图 2 所示。由图 2 可见,无涂层试样熔盐腐蚀 2 h 后,开始产生质量损失,随腐蚀时间延长,质量损失加剧;腐蚀 30 h 后,单位面积质量损失为 221.56 mg/cm^2 。在热腐蚀期间,有涂层试样无质量损失现象发生,腐蚀初期,涂层试样质量趋于恒定;腐蚀 15 h 后,仅发生轻微的质量增加;腐蚀 60 h 后,单位面积质量增加仅为 0.723 5 mg/cm^2 。上述结果表明,电弧离子镀 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层后,合金的抗熔盐热腐蚀性能明显提高。

2.3 热腐蚀产物

图 3 所示为有/无涂层试样经 900 °C 熔盐热腐蚀后试样表面测定的 XRD 谱。由图 3 可以看出,无涂层试样腐蚀产物较为复杂,腐蚀 5 h,无涂层试样发生氧

化和硫化, 生成了 Al_2O_3 、 NiCr_2O_4 、 NiO 、 Cr_2O_3 和 CrS 等相; 随腐蚀时间延长, Al_2O_3 和 Cr_2O_3 衍射峰的强度逐渐减弱, 而 CrS 衍射峰的强度增强, 并在腐蚀产物中形成 Ni_3S_2 新相。在无涂层试样腐蚀期间未发现富含 W、Mo 和 Ta 相生成, 一方面与 W、Mo 生成的氧化物易挥发有关, 还与腐蚀及清洗过程中腐蚀物的大量剥落有关。而有涂层试样分别经熔盐热腐蚀 30

和 60 h 后, 其腐蚀产物基本相同, 以 Al_2O_3 相为主, 且含有少量的 Y_2O_3 ; 随腐蚀时间延长, Al_2O_3 衍射峰的强度增强。无涂层试样在 900 °C 熔盐热腐蚀不同时间后横截面和表面的组织形貌如图 4 所示。由图 4 可见, 腐蚀 5 h 后, 试样表层腐蚀较为严重, 腐蚀层深约为 25 μm , 与镀 Ni 层相邻的腐蚀层表面较为平坦, 并形成多孔疏松氧化物, 在近外表面区域的腐蚀产物

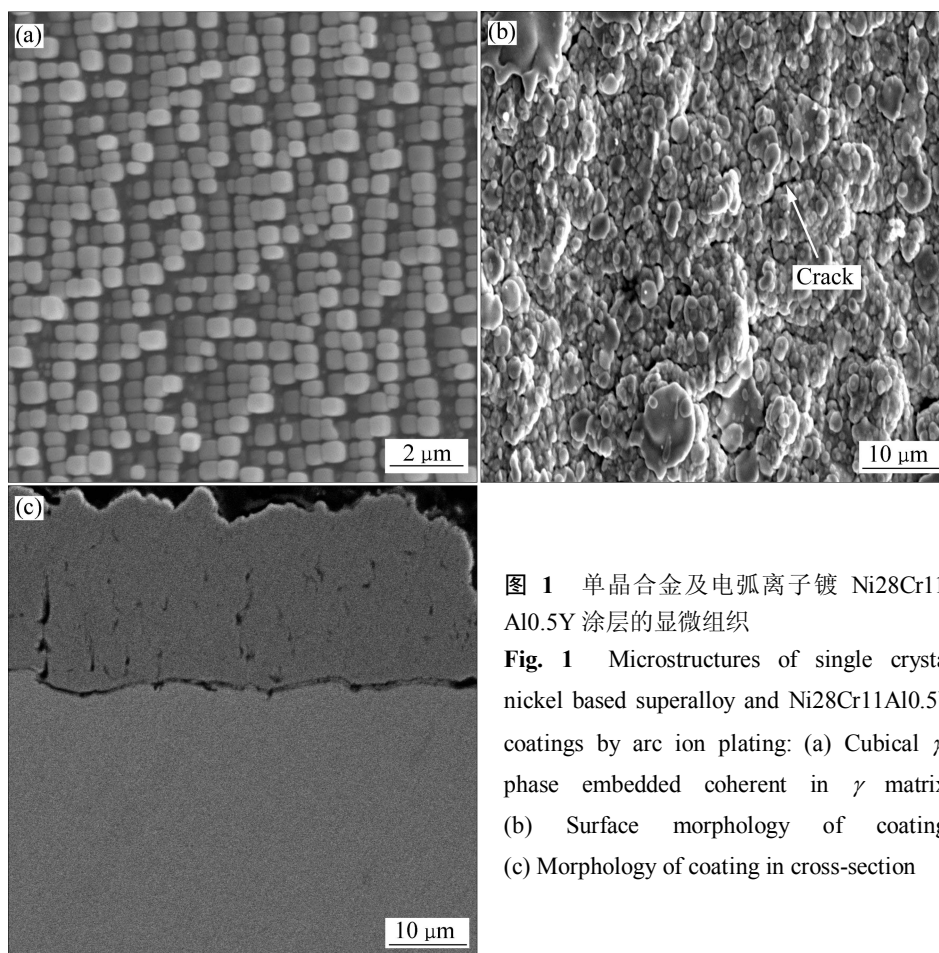


图 1 单晶合金及电弧离子镀 Ni28Cr11-Al0.5Y 涂层的显微组织

Fig. 1 Microstructures of single crystal nickel based superalloy and Ni28Cr11Al0.5Y coatings by arc ion plating: (a) Cubical γ' phase embedded coherent in γ matrix; (b) Surface morphology of coating; (c) Morphology of coating in cross-section

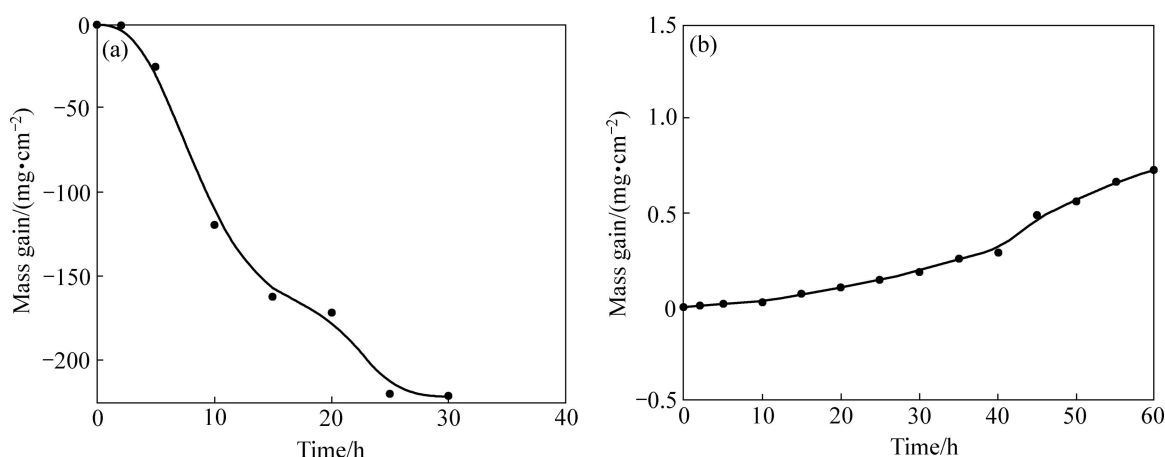


图 2 实验合金在 900 °C 熔盐中的腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Corrosion kinetics curves of testing alloys corrupted in molten salt at 900 °C with coating-free(a) and coating(b)

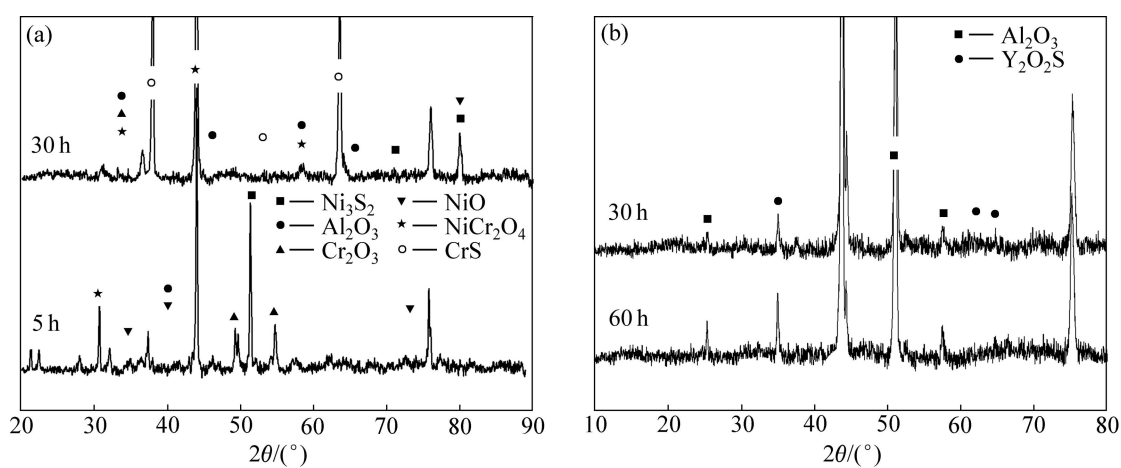


图 3 有/无涂层试样经熔盐腐蚀不同时间后试样表面的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of coating and coating-free superalloys corrupted for different times in molten salt at 900 °C: (a) Coating-free alloy; (b) Coating alloy

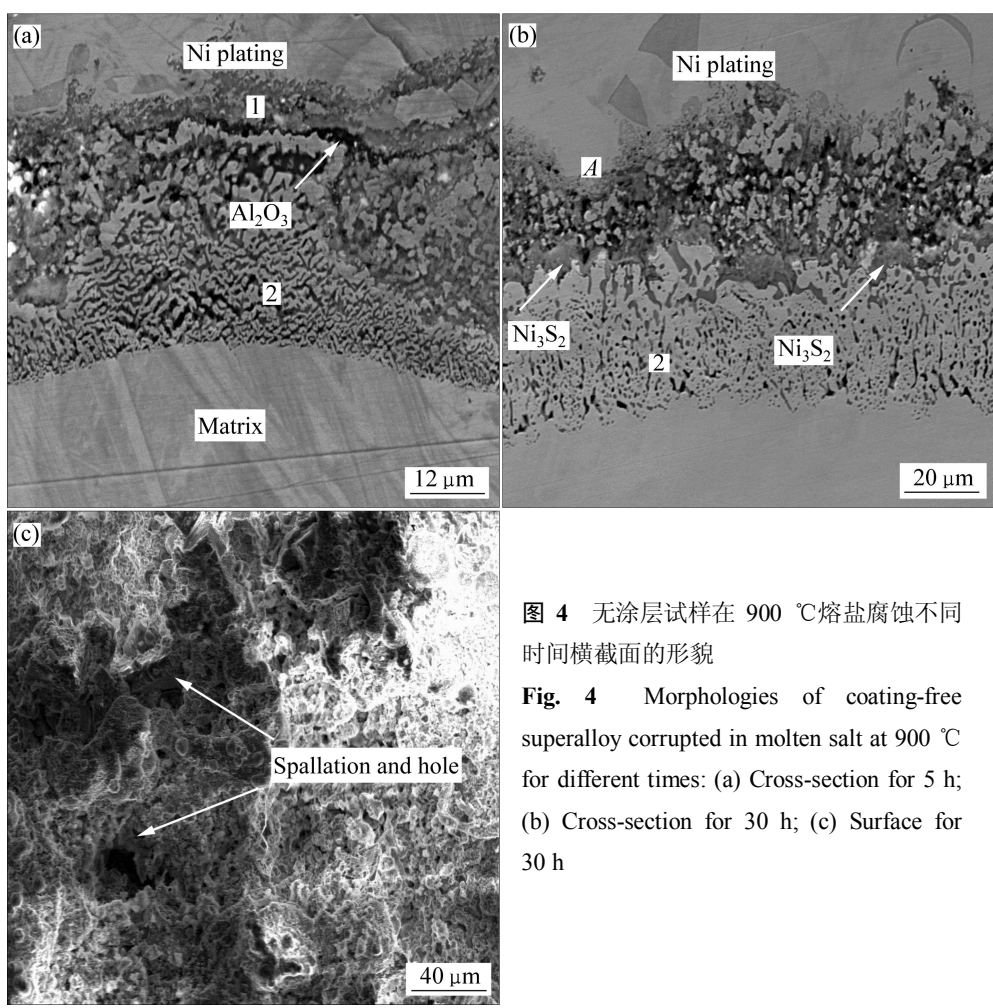


图 4 无涂层试样在 900 °C 熔盐腐蚀不同时间横截面的形貌

Fig. 4 Morphologies of coating-free superalloy corrupted in molten salt at 900 °C for different times: (a) Cross-section for 5 h; (b) Cross-section for 30 h; (c) Surface for 30 h

具有不规则形态，而在近基体区域的腐蚀产物具有黑白相间的规则形态，并与基体具有清晰的界面。腐蚀 30 h，试样表层腐蚀更为严重，表面出现形成疏松的腐蚀产物并伴随大面积的开裂，导致局部区域发生严

重剥落，及形成孔洞，如图 4(c)中箭头所示。同时，试样表面腐蚀产物膜严重破损，并有腐蚀产物剥落，形成空洞，如图 4(b)区域 A 所示，这与图 4(c)所示的腐蚀层表面形貌一致，腐蚀层深入合金基体约 45 μm，

在近外表面区域的腐蚀产物具有不规则形态, 由黑色和灰色物相组成, 而在近基体区域, 腐蚀产物具有黑白相间的规则形态, 且沿垂直于表面方向规则分布, 与基体具有清晰的界面。

在 900 °C 混合盐中热腐蚀 30 h 后, 无涂层试样横截面形貌及 SEM/EDAX 成分分布如图 5 所示。由图 5 可以看出, 合金表面的腐蚀产物大致分为两层, 在近镀镍层区域为外氧化层, 标注为层 1; 近合金基体区域为内硫化层, 标注为层 2。在层 1 外表层中的腐蚀产物中富含元素 Al、O, 为 Al 的氧化物, 如图 4(a) 中箭头所示; 在层 1 次表层中富含元素 Cr、O, 为 Cr 的氧化物; 两层交界区域颜色发暗且在 Cr 氧化物的下方, 富含元素 Ni 和 S, 贫 O, 为 Ni 的硫化物, 如图

4(b) 中下方箭头(Ni_3S_2)所示; 在近基体的区域富含元素 Ni 和 S, 为 Ni 的硫化物。分析认为, 腐蚀 30 h 后, 无涂层试样表面腐蚀产物, 富 O 产物和富 S 产物呈明显的层分布, 即富 O 产物层靠近合金表层, 而含 S 产物层大部分在富 O 产物层下方靠近合金基体处。

有涂层试样在 900 °C 熔盐热腐蚀 30 h 后, 试样涂层横截面的形貌如图 6 (a) 所示。由图 6(a) 可以看出, 在腐蚀期间, 涂层的表面形成了连续黑色腐蚀层, 腐蚀层厚均匀约为 0.5 μm , 涂层内部有少量的黑色斑点状氧化物。腐蚀 60 h 后, 涂层表面黑色腐蚀层厚度约为 1~2 μm , 涂层内部的黑色斑点状氧化物数量增多, 尺寸增大, 并在涂层与基体之间形成不连续黑色氧化物, 如图 6(b) 所示; 腐蚀 60 h 后涂层试样表面

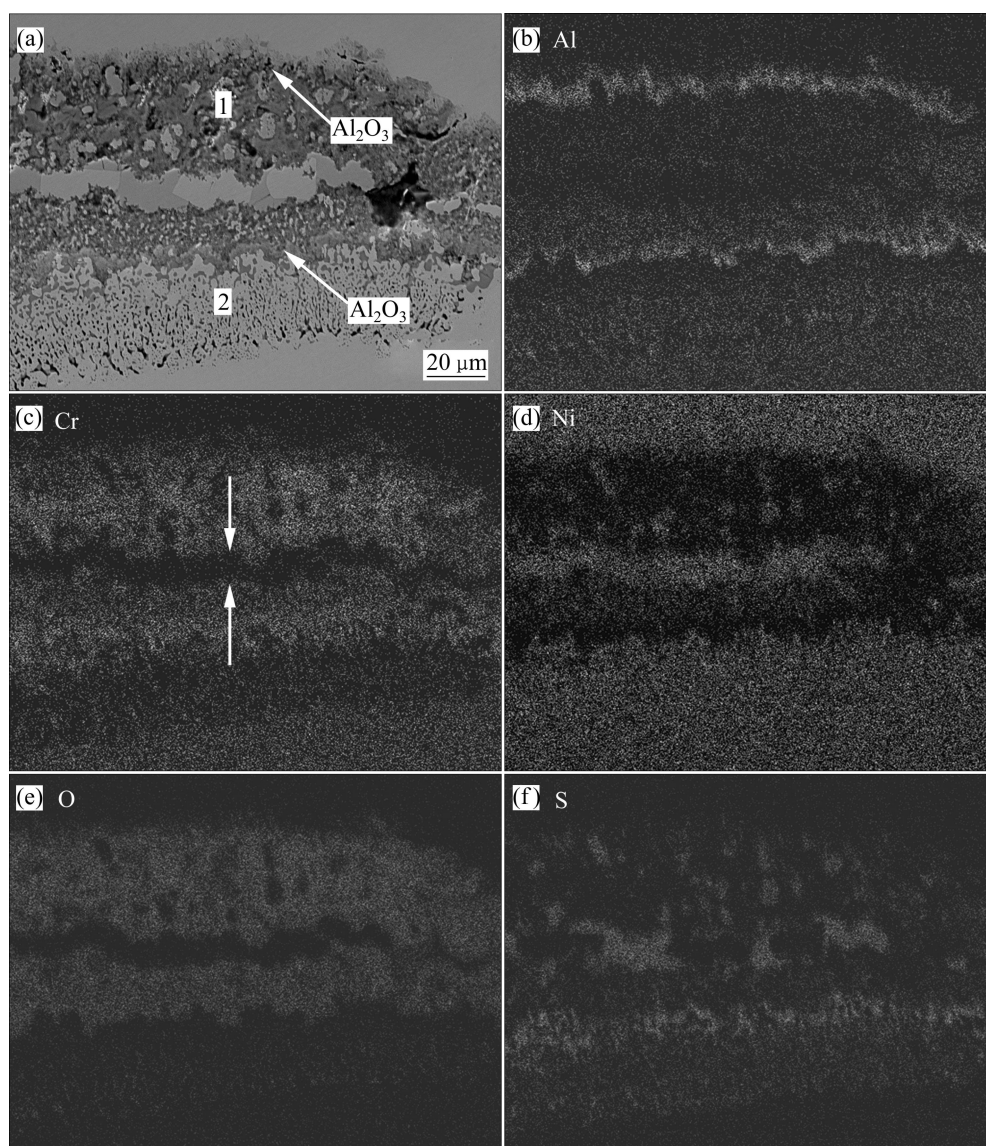


图 5 无涂层试样经熔盐腐蚀 30 h 后的截面形貌和元素分布

Fig. 5 Cross-section morphologies and compositions distributions of coating-free alloy corrupted in molten salt at 900 °C for 30 h: (a) SEM morphology; (b), (c), (d), (e), (f) Elements Al, Cr, Ni, O and S mappings corresponding to Fig. 5(a), respectively

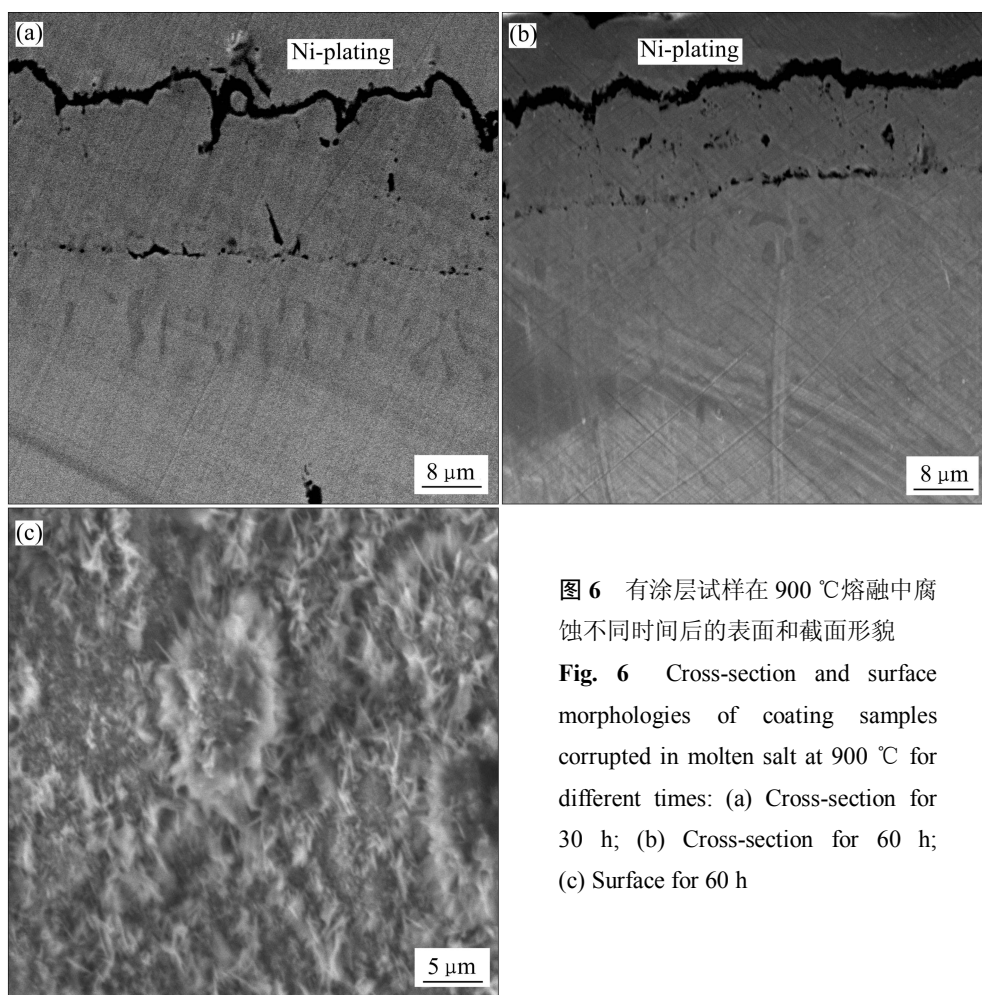


图 6 有涂层试样在 900 °C 熔融中腐蚀不同时间后的表面和截面形貌

Fig. 6 Cross-section and surface morphologies of coating samples corrupted in molten salt at 900 °C for different times: (a) Cross-section for 30 h; (b) Cross-section for 60 h; (c) Surface for 60 h

形貌如图 6(c)所示。由图 6(c)可见，涂层表面平坦，涂层及腐蚀层无明显剥落，表面被大量的针状物覆盖，经 SEM/EDAX 成分分析表明，涂层表面腐蚀产物主要为元素 Al 的氧化物。

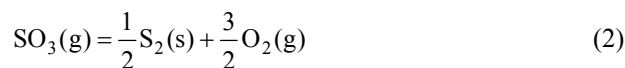
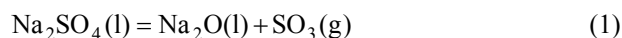
有涂层试样在 900 °C 熔盐热腐蚀 60 h 后涂层表面形貌及 SEM/EDAX 成分分布如图 7 所示。由图 7 可看出，溅射涂层合金经热腐蚀后，其表面富含元素 Al、O，如图 7(b)和(e)所示，结合 XRD 分析可知，涂层表面为厚度小于 1 μm 的 Al₂O₃ 层，涂层及基体内部无硫化物和氧化物。

3 分析与讨论

实验表明，当无涂层试样在熔融态硫酸盐介质中发生热腐蚀期间，由于熔盐中始终溶有 O₂(g)故在腐蚀期间合金表面发生氧化，氧化膜因与熔融态硫酸盐介质接触而遭破坏，可加速合金基体的氧化过程，从而发生热腐蚀现象。以往的研究表明，合金表面氧化膜

的形成受动力学和热力学因素所控制^[11]。通常认为，合金中 Al 元素活性较高，易氧化；但本实验无涂层试样中 Al 元素的含量仅为 4.04%，远低于 Cr 元素含量 (12.59%)，且 Al 和 Cr 元素的浓度均低于合金表层形成单一 Cr₂O₃ 或 Al₂O₃ 氧化膜的临界浓度^[12-13]，此外，合金中难熔元素 Ta、W 和 Mo 含量高达 14.38%，难熔元素降低了 Al 元素在镍基合金中的迁移速率。根据多元合金选择性氧化的规律，腐蚀初期合金表面生成以 Cr₂O₃ 为主且含有 Al₂O₃ 的混合氧化物膜。

同时，900 °C 时沉积在试样表面的熔融 Na₂SO₄ 存在以下的热力学平衡：



其中 Na₂O(l) 为熔盐的碱性组分，SO₃(g) 为酸性组分。方程式(2)中生成的 O₂(g) 使合金再次发生氧化，由于合金不断氧化，熔盐中 O₂(g) 被消耗，使得熔盐-合金界面处的氧分压降低，导致方程式(2)的平衡右移，则硫分压升高，随熔盐-合金界面处的硫分压升高，可

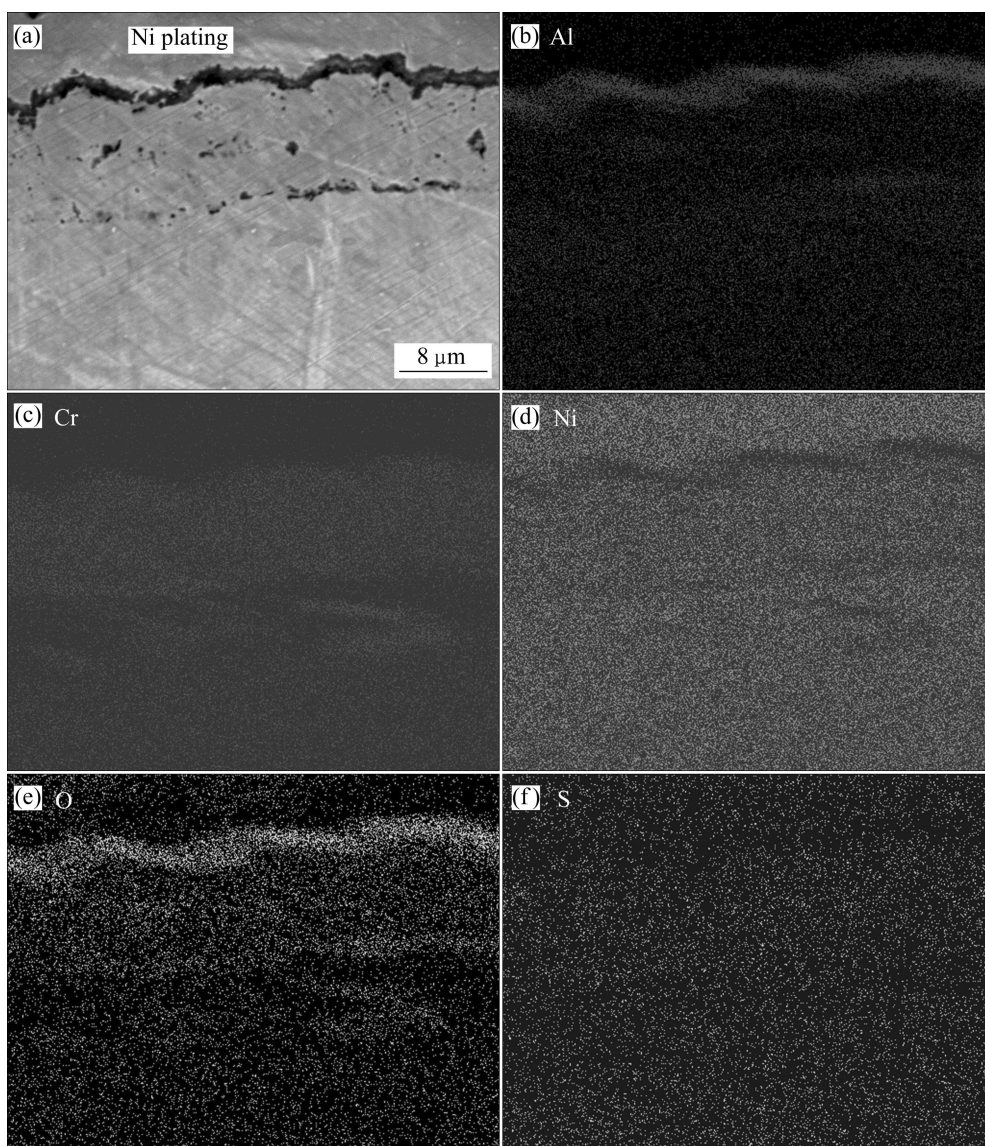
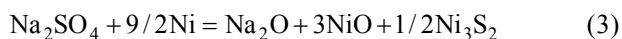


图 7 有涂层试样经熔盐腐蚀 60 h 后的截面形貌和元素分布

Fig.7 Cross-section morphology and compositions distributions of coating sample corrupted in molten salt at 900 °C for 60 h: (a) SEM morphology; (b), (c), (d), (e), (f) Elements Al, Cr, Ni, O and S mappings corresponding to Fig.7(a), respectively

促使腐蚀层与基体之间形成 S 的正活度梯度, 使 S 沿合金表面腐蚀初期生成的氧化膜中的裂纹和孔洞等缺陷, 扩散到合金的基体, 与 Cr 元素化合生成硫化物; 另一方面, 随熔盐-合金界面硫分压升高, 在合金表面, 熔融硫酸盐与合金中 Ni 可发生如下反应^[14]:



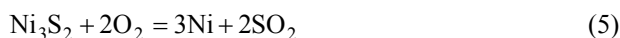
合金表面可形成混合氧化膜中的 NiO。而方程式 (3) 中生成的 Ni_3S_2 与 Ni 形成 Ni-Ni₃S₂ 共晶物, 熔点约为 635 °C, 因此, 900 °C 时, Ni-Ni₃S₂ 共晶物为液态熔体。Ni 在 Ni-Ni₃S₂ 熔体中的扩散速率明显大于 Ni 在合金基体中的扩散速率, 故可加快镍基合金基体的腐

蚀。Ni-Ni₃S₂ 熔体的形成可降低熔体与基体的附着力, 导致 Ni-Ni₃S₂ 熔体对合金无保护作用。由于 Ni-Ni₃S₂ 熔体也是熔盐中 S、O 向合金基体进行扩散的快速通道, 从而可加速合金表面的腐蚀速度。同时, 镍基合金中 Cr 可以与硫化物 Ni₃S₂ 反应, 生成 CrS, 沉积于氧化膜-合金基体界面处, 其反应式可表示为^[15]



一旦形成 CrS, 合金表面的元素 Cr 被消耗, 可使合金表面 Cr 浓度下降。表面 Cr 浓度的降低一方面使合金表面难以生成具有保护性的 Cr₂O₃ 保护膜, 使合金的耐腐蚀性能下降; 另一方面, 在合金中形成 Cr

的浓度差, 元素 Cr 在表面-基体浓度梯度的驱动下, 基体中的 Cr 原子向合金表面扩散, 在扩散过程中, Cr 可进一步发生氧化和硫化反应。此外, 生成的硫化物还可与沿晶界由外向内扩散的 O 相遇发生反应, 其反应式如下:

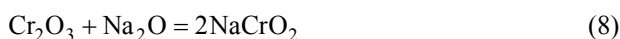
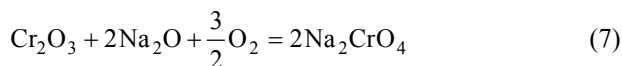


再则, 合金基体中的 O 随着氧化反应进行而被消耗, 致使基体中氧分压降低, 而 SO_2 的分压升高。故在正的浓度梯度作用下, SO_2 向合金基体中扩散, 当 SO_2 与合金基体中由内向向外扩散的 Ni、Cr 元素相遇时, 可再次发生硫化反应, 其反应式如下:

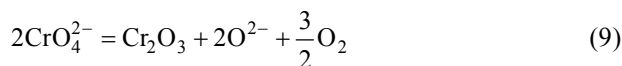


根据反应方程式(4), 方程式(6)生成的 Ni_3S_2 可与合金基体中的 Cr 发生反应, 生成 CrS, 而 CrS 的生成限制了合金中 Cr 向外扩散, 故在外氧化层与 CrS 层之间形成了 Cr 的贫化区, 如图 5(c)中箭头所示。当 Ni_3S_2 按方程式(6)发生氧化的同时, 根据元素选择性氧化规律, 合金基体中的元素 Al 与 O 发生氧化反应, 生成 Al_2O_3 内氧化物; 由于合金基体中 CrS 是由 Ni_3S_2 被氧化而生成的 SO_2 再次扩散与 Cr 反应而生成, 所以合金基体中内硫化物存在于内氧化物区域的前端, 这与实验结果相一致, 如图 5 所示。

随硫化物生成, $\text{S}_2(\text{s})$ 被消耗导致熔盐-合金界面处 $\text{SO}_3(\text{g})$ 分压降低, 促使方程(1)反应向右进行, 则熔盐-合金界面处 $\text{Na}_2\text{O}(\text{l})$ 含量增加, 活性增大。此时熔盐-合金界面处碱度升高, 熔盐内部 $\text{Na}_2\text{O}(\text{l})$ 的活性随距熔盐-合金界面处距离增加而减小, 于是合金表面氧化膜中 Cr_2O_3 发生如下碱性溶解反应:



由于 $\text{Na}_2\text{O}(\text{l})$ 活性在熔盐内部呈负梯度变化, Na_2CrO_4 和 NaCrO_2 向熔盐中扩散时发生分解, 生成无保护性、疏松多孔的 Cr_2O_3 , 反应如下:



随合金表面保护性 Cr_2O_3 被溶解, 合金的内氧化和内硫化现象进一步加剧, Al_2O_3 内氧化物和内硫化物区域厚度增加。

由于有涂层试样中涂层含有 28% 的 Cr 和 11% 的 Al, 因此涂层中 Cr 和 Al 的质量比为 2.55。由 Ni-Cr-Al 合金的氧化模型可知, 当合金中 Cr 和 Al 的质量比大

于 4 时, 在热腐蚀期间, Ni-Cr-Al 涂层合金表面可生成 Cr_2O_3 型氧化物膜; 当 Cr 和 Al 的质量比小于 4 时, 则生成 Al_2O_3 氧化物膜^[16]。因此, 故实验涂层在热腐蚀期间可形成 Al_2O_3 氧化物膜。

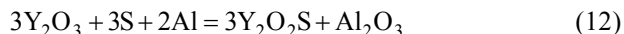
在 900 °C 硫酸盐中腐蚀 60 h 后, 离子镀涂层表面形成了连续的 Al_2O_3 氧化物膜, 且表面产物无开裂或剥落迹象, 并在涂层及涂层下方合金基体中未发生明显的内氧化和内硫化。分析认为, 涂层中含有 0.5% 活性元素 Y。当离子镀涂层浸入熔融硫酸盐时, 熔盐-涂层界面的氧分压较低, 有利于涂层表面形成 Al_2O_3 氧化物膜。同时, 活性元素 Y 可降低 O 在氧化膜中的扩散速率, 从而降低氧化膜-涂层界面区域的氧分压, 有利于 Al_2O_3 从内氧化转变为外氧化, 故可促使离子镀涂层表面形成 Al_2O_3 氧化物膜。在 900 °C, 涂层表面形成的 Al_2O_3 氧化物膜也将发生碱性溶解, 而生成 AlO_2^- , 反应如下:



随 Al_2O_3 氧化物膜的溶解, 使得涂层表面的 Cr 和 Al 质量比增大, 但由于涂层中活性 Y 元素含量较高可促进涂层表面生成 Al_2O_3 氧化物膜, 故涂层表面未形成 Cr_2O_3 氧化层, 这与涂层腐蚀动力学曲线中质量波动幅度较小的结果相一致, 即当离子镀涂层合金腐蚀 60 h, 表面无元素 Cr 的氧化物。同时, 活性元素 Y 的存在, 可促使离子镀涂层表面形成 Al_2O_3 氧化物。因而, 随腐蚀时间的延长, 涂层表面 Al_2O_3 氧化物膜厚度增加。

分析认为, 涂层中靠近涂层与空气界面处的活性元素 Y 会以 Y_2O_3 的形式在涂层表面氧化物的晶界处析出, 析出的 Y_2O_3 弥散分布于氧化膜中, 且含量较低, 故 XRD 无法检测。在氧化膜中, 氧化物晶界处的 Y_2O_3 成为 O 向涂层内扩散的通道, 可促进涂层的氧化, 同时 Y_2O_3 的存在也加速了涂层中 Al 离子向涂层-氧化膜界面的扩散, 促进 Al 的氧化, 形成 Al_2O_3 氧化物膜。此外, 在氧化膜-涂层的界面处, Y_2O_3 会形成突起, 该突起向涂层的内部发展, 将涂层表面 Al_2O_3 氧化物膜“钉扎”在涂层表面, 防止表面 Al_2O_3 氧化物膜翘起和剥落。

涂层表面亚稳态连续 Al_2O_3 氧化物膜的形成, 一方面对熔盐中硫的渗入起到阻碍作用, 故使硫通过 Al_2O_3 氧化物膜扩散至涂层所需的临界浓度值升高, 进而使熔盐中硫的消耗量减小, 且熔盐-氧化膜界面区域的碱度无明显变化, 而 Al_2O_3 的碱性溶解仅与碱度有关^[17]; 另一方面, 涂层中的 Y_2O_3 可固定 S 于 Al_2O_3 氧化物膜表面, 使 Y_2O_3 优先与 S 发生如下反应:



生成的 Y_2O_2S 化合物具有较高的熔点和化学稳定性,可阻止低熔点硫化物及其共晶体沿晶界的扩散,故电弧离子镀涂层在熔融硫酸盐中腐蚀 60 h 后,涂层内和涂层表面无硫化物生成,如图 7(f)所示。

4 结论

1) 无涂层试样在熔融硫酸盐中发生严重热腐蚀,表面形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 和 $NiCr_2O_4$ 的混和氧化膜,同时氧化膜发生开裂和剥落。

2) 无涂层试样在热腐蚀期间遵循先氧化形成氧化物,随后氧化物发生碱性溶解,然后再发生内氧化和内硫化的腐蚀机制。

3) 无涂层试样在熔融硫酸盐的热腐蚀过程中,在基体内形成 Al_2O_3 内氧化物及 Ni_3S_2 和 CrS 内硫化物层,在近合金表层区域为内氧化层,与内氧化区相邻深入合金基体内部的为内硫化层。

4) 有涂层试样在腐蚀过程中,表面生成一层连续致密的 Al_2O_3 氧化膜,氧化膜厚度随腐蚀时间延长而增加,涂层及基体内部无明显的内氧化和内硫化现象。

5) 电弧离子镀 Ni28Cr11Al0.5Y 涂层明显提高实验合金的抗热腐蚀性能,60 h 后,涂层热腐蚀动力学曲线无质量损失现象发生,仅发生轻微的质量增加。

REFERENCES

- [1] 田素贵, 卢旭东, 孙振东. 高 Cr 镍基合金的高温内氧化和内氮化行为[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 409–410.
TIAN Su-gui, LU Xu-dong, SUN Zhen-dong. Internal oxidation and internal nitridation of Ni-based alloy with high Cr contents during high temperature exposure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 409–410.
- [2] HUANG L, SUN X F, GUAN H R, HU Z Q. Oxidation behaviour of a single-crystal Ni-base superalloy in air at 900, 1000 and 1100 °C[J]. Tribology Letters, 2006, 23(1): 15–16.
- [3] 李青, 宋尽霞, 肖程波, 王定刚, 余乾, 韩雅芳. 一种高 W、Mo 含量 Ni₃Al 基合金的高温氧化行为[J]. 航空材料学报, 2007, 27(2): 6–7.
LI Qing, SONG Jin-xia, XIAO Cheng-bo, WANG Ding-gang, YU Qian, HAN Ya-fang. High temperature oxidation behavior of a Ni₃Al base alloy containing high contents of W and Mo[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 27(2): 6–7.
- [4] 李美栓. 金属的高温热腐蚀[D]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 374–375.
- LI Mei-shuan. High temperature oxidation of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 374–375.
- [5] 刘丽荣, 金涛, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. Al、Ti 和 Ta 含量对镍基单晶高温时效组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(7): 1253–1254.
LIU Li-rong, JIN Tao, SUN Xiao-feng, GUAN Heng-rong, HU Zhuang-qi. Effect of Al, Ti and Ta contents on the microstructure in Ni-base single crystal superalloy during aging[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(7): 1253–1254.
- [6] 孙跃军, 康俊国, 宫声凯. Al、Ti、Ta 对镍基单晶高温合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色金属, 2008, 28(9): 660–661.
SUN Yue-jun, KANG Jun-guo, GONG Sheng-kai. Effects of Al, Ti and Ta on microstructure and properties of Ni-based single crystal superalloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2008, 28(9): 660–661.
- [7] PARK Y S, BUTT D P. Composition dependence of the kinetics and mechanisms of thermal oxidation of titanium-tantalum alloys[J]. Oxidation of Metals, 1999, 51(5/6): 386–387.
- [8] SENGUPTA A, PUTATUNDA S K, BARTOSIEWICZ L, HANGS J, NAILOS P J, PEPUTAPECK M, ALBERTS F E. Tensile behavior of a new single-crystal nickel-based superalloy (CMSX-4) at room and elevated temperatures[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1994, 3(1): 73–74.
- [9] NARITA T, LANG F, THOSIN K Z, YOSHIOKA T, IZUMI T, YAKUWA H, HAYASHI S. Oxidation behavior of nickel-base single-crystal superalloy with rhenium-base diffusion barrier coating system at 1 423 K in air[J]. Oxidation of Metals, 2007, 68: 362–363.
- [10] 徐朝政, 姜肃猛, 马军, 宫骏, 孙超. 两种电弧离子镀 Ni-Co-Cr-Al-Si-Y 涂层的高温氧化行为[J]. 金属学报, 2009, 45(8): 964–965.
XU Chao-zheng, JIANG Su-meng, MA Ju, GONG Jun, SUN Chao. High temperature oxidation behaviors of two Ni-Co-Cr-Al-Si-Y coatings deposited by arc ion plating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(8): 964–965.
- [11] 李伟银, 刘红飞, 赵双群. 新型镍基高温合金 950 °C 氧化行为的研究[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(30): 28–29.
LI Wei-yin, LIU Hong-fei, ZHAO Shuang-qun. Oxidation behaviour of a new Ni-based superalloy at 950 °C[J]. Transactions of Material and Treatment, 2008, 29(30): 28–29.
- [12] 于萍. 添加活性元素 Y 对溅射 K38 纳米晶涂层高温腐蚀行为的作用机制[D]. 天津: 天津大学, 2007: 15–16.
YU Ping. Effect of reactive element yttrium on the high temperature corrosion behaviour of sputtered nanocrystalline coating of Ni-base K38 superalloy[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007: 15–16.

- [13] ZHANG J S, HU Z Q, MURATA Y. Design and development of hot corrosion-resistant nickel-base single-crystal superalloys by the d-electrons alloy design theory: part II. Effects of refractory metals Ti, Ta, and Nb on microstructures and properties[J]. Metallurgical transactions A, 1993, 24(11): 2451–2453.
- [14] 鲁金涛. NiCrAlY 涂层热扩散制备方法及高温氧化和高温腐蚀行为研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2011: 72–73.
- LU Jin-tao. The fabrication method, high temperature oxidation and hot corrosion of NiCrAlY coating of thermal diffusivity[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, 2011: 72–73.
- [15] WANG Hong-yu, ZUO Dun-wen, CHEN Gang, SUN Gui-feng, LI Xiang-feng, CHENG Xu. Hot corrosion behaviour of low AlNiCoCrAlY clad coatings reinforced by nano-particles on a Ni-based superalloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 3564–3565.
- [16] 田素贵, 卢旭东, 王 涛, 朱德刚. NiCrAlY 涂层对单晶镍基合金高温氧化行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(11): 113–114.
- TIAN Su-gui, LU Xu-dong, WANG Tao, ZHU De-gang. Influence of NiCrAlY coating on oxidation behaviour of single crystal nickel-based superalloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(11): 113–114.
- [17] 田秀娟, 王福会, 李庆芬. 搪瓷/NiCrAlY 复合涂层的抗高温氧化及热腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 344–350.
- TIAN Xu-juan, WANG Fu-hui, LI Qing-fen. High temperature oxidation behaviour and hot corrosion of enamel/superalloy NiCrAlY composite coating[J]. Corrosion and Protection, 2005, 25(6): 344–350.

(编辑 李艳红)