

Ni-Cr-W 基高温合金熔盐环境中的热腐蚀行为

王 健 李辰昊 张铁邦 李金山 张平祥

(西北工业大学,凝固技术国家重点实验室,西安 710072)

文 摘 利用扫描电镜、X 射线衍射分析、能谱分析等手段,从合金成分、热处理组织形貌、界面分布等方面研究了 Ni-20Cr-18W 基高温合金在 900℃ 温度下 25% NaCl+75% Na₂SO₄ 混合熔融盐中的热腐蚀行为。结果表明: Ni-20Cr-18W 基高温合金的腐蚀行为是酸碱熔融机理。腐蚀层呈平面向合金基体推进,无明显择优腐蚀现象发生,主要腐蚀产物为疏松多孔的 NiO 和 Ni₃S₂ 腐蚀产物,导致合金表面失去保护性氧化层,增加了腐蚀速度。合金抗热腐蚀性能的降低是因高含量 W 元素在 SO₄²⁻ 作用下腐蚀加剧及第二相粒子与基体的相间腐蚀导致。

关键词 Ni-Cr-W, 高温合金, 熔盐, 热腐蚀

中图分类号: TG178

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.06.006

Hot Corrosion Behavior of Ni-Cr-W Based Superalloys in Molten Salt

WANG Jian LI Chenhao ZHANG Tiebang LI Jinshan ZHANG Pingxiang

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract In this work, hot corrosion behavior of Ni-20Cr-18W based superalloys at 900℃ has been investigated. The alloy corroded in 75% Na₂SO₄+25% NaCl mixture molten salt has been analyzed by optical microscope, X-ray diffraction, scanning electronic microscope and energy dispersive X-ray analysis. Results show that the Ni-20Cr-18W based superalloy represents basic dissolution model. The corrosion front goes ahead as a plane into the matrix of alloy without selective corrosion behavior. Most of outcomes in the outer corrosion layer are NiO and Ni₃S₂. The alloy surface loses protective oxide layer and the outcomes increase the corrosion rate. The high thermal corrosion rate of alloy can be ascribed to the tungsten element and the corrosion between second phase particles and matrix.

Key words Ni-Cr-W, Superalloys, Molten Salt, Hot corrosion

0 引言

固溶强化型高温合金具有良好的高温长期稳定性及表面稳定性,镍基高温合金用于制造燃气涡轮发动机燃烧室、高速飞行器热端部件、高温气冷反应堆热交换管以及化工领域中耐蚀部件^[1-3]。高温、高压环境下工作的燃气轮机部件受燃烧室中存在的 NaCl、Na₂SO₄ 作用而加速腐蚀^[4]。相关研究显示^[5],当 Cr 含量高于 15% 时,镍基高温合金表面形成一层连续且附着性良好的 Cr₂O₃ 氧化膜来阻碍热腐蚀反应。Ni-20Cr-18W 基变形高温合金是近年来开发的新型 Ni-Cr-W 系高温合金,其中含有较高的 Cr 和 W 元素,避开 γ' 相沉淀强化型镍基高温合金的变形抗力大、热加工性能差及在高温下 γ' 相的溶解失效等

问题^[6],该合金高温性能可满足当前特殊热端部件对 1 100℃ 用变形高温合金的需求^[7]。

高温合金热腐蚀性能的测试方法主要有坩埚熔盐法^[8-9]、涂盐法^[4, 10-11]。Liu 等人^[8]对预氧化的 DZ68 合金热腐蚀行为进行了研究,预氧化后合金表面形成 Cr₂O₃、Al₂O₃、NiO、NiCr₂O₄ 和 Ni₂Ti₄O,合金表面氧化膜在 900℃、75% Na₂SO₄+25% NaCl 的熔盐中随着保温时间增加而分解,可提高 DZ68 合金的抗热腐蚀性能。Zheng 等人^[9]研究了 Rene95 合金在 650、700 和 750℃、25% NaCl+75% Na₂SO₄ 熔盐中的热腐蚀失重状态,失重率随熔盐温度升高而升高。船用燃气涡轮发动机的涡轮盘使用 IN718 合金制备,工作温度为 500 ~ 1 000℃,利用涂盐实验模拟海洋环

收稿日期:2014-09-24

基金项目:国家自然科学基金(51171150)

作者简介:王健,1974 年出生,博士,主要从事高温合金材料方面的研究工作

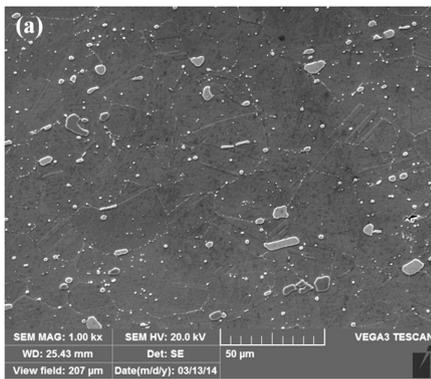
通讯作者:张铁邦,博士,副教授。E-mail: tiebangzhang@nwpu.edu.cn

境,盐层的厚度决定了合金的腐蚀速度^[4]。

环境对热腐蚀的影响最主要的因素为温度、气氛及盐的组成。当腐蚀温度高于硫酸钠熔点(884℃)时,合金为高温热腐蚀,高温热腐蚀对合金的氧化物溶解和合金中各成分的氧化均有显著作用^[12]。本文基于固溶强化型 Ni-20Cr-18W 基变形高温合金实际应用环境的需要,系统地研究该合金在 900℃ 下的热腐蚀行为,分析该体系合金在 900℃,25% NaCl+75% Na₂SO₄ 熔盐腐蚀时基体与腐蚀层的界面组成及形貌的演化,并对合金的抗腐蚀时效机制进行了探讨,并进一步了解该合金的热腐蚀行为、掌握 Ni 基高温合金在熔盐环境中的使用特点及范围。

1 实验

选用的 Ni-20Cr-18W 基高温合金采用真空感应熔炼+真空自耗重熔双联工艺制备母合金铸锭,合金的具体成分详见文献^[13]。为消除凝固过程的显微偏析,对合金铸锭进行均匀化热处理并随炉冷却。随后在 1 100~1 250℃ 进行开坯锻造及轧制,开始轧制温度为 1 150℃,终轧温度为 1 100℃、空冷,最终轧制成厚度 5 mm 的板材。从板材上切取实验所用试样。为确保合金组织为完全再结晶的等轴晶,合金的退火处理工艺为 1 280℃×0.5 h,水淬。将合金用线切割切成 10 mm×10 mm×3 mm 块状试样,用砂轮除去表面氧化皮,并经 80[#]~400[#]砂纸打磨,每一不同号砂纸打磨方向相垂直于前一划痕方向,用丙酮超声清洗后烘干。热腐蚀实验采用坩埚实验法,盐组成为 25%



NaCl+75% Na₂SO₄。用电子天平称量试样,将试样浸入熔盐中,在 900℃ 下保温 1、5、10、25、35、50、80、100 h。剥离试样表面热腐蚀层,分析热腐蚀产物及试样组织形貌变化。试验用加热装置为 SX-5-12 型箱式电阻炉,900℃ 保温时控温精度为 ±5℃。金相试样经机械打磨抛光后使用王水(HCl:HNO₃ = 3:1)进行腐蚀,腐蚀时间为 2 min。合金金相组织分析采用 O-LYMPUS GX51 光学显微镜(OM)。断口显微组织及形貌分析采用 Vega Tescan 型扫描电子显微镜(SEM)。合金的相结构分析采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪进行步进扫描,射线源为 Cu 靶 Kα,电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描范围为 30°~90°,步长为 0.03°,采样时间 1 s。

2 结果与讨论

2.1 固溶态组织

固溶强化型 Ni-Cr-W 基变形高温合金经 1 260℃×0.5 h,水淬后的合金显微组织形貌如图 1 所示。晶粒为等轴晶,晶粒大小约为 50 μm,第二相粒子弥散分布在基体内。结合 XRD 衍射分析[图 1(b)],基体为 γ 相奥氏体,合金中第二相粒子为 M₆C 型碳化物。Ni-20Cr-18W 基高温合金的铸态组织为典型的树枝状结构,二次枝晶组织粗大,枝晶间存在 Cr、W、Mo 等元素的明显偏析^[1]。合金经一系列热变形及热处理之后晶粒被细化,组织中的 M₆C 将发生破碎,最后弥散分布在基体和晶界中。

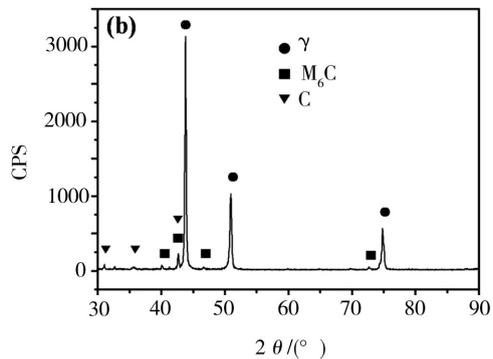


图 1 Ni-20Cr-18W 基高温合金原始试样 SEM 及 XRD 分析

Fig. 1 SEM microstructures and XRD analysis of Ni-20Cr-18W based superalloy

2.2 合金的热腐蚀行为

图 2 为 Ni-20Cr-18W 基高温合金分别经 1、5、10、25、50 h 热腐蚀后的宏观照片。可以看出,试样经腐蚀后表面呈层片状脱落,有明显趋向性,两层片状脱落物中间有金属露出。根据试样热腐蚀 1 h 后的宏观形貌可知,合金在 900℃ 下 25% NaCl + 75% Na₂SO₄ 混合熔融盐中腐蚀 1 h 后,试样表面已有较多腐蚀产物剥落,腐蚀产物呈层片状脱落。有此可知,合金表面已不再有致密的保护性氧化膜存在,合

金已经进入加速腐蚀阶段。观察合金试样在 900℃ 下 25% NaCl+75% Na₂SO₄ 混合熔融盐中腐蚀 5 h 后的宏观形貌,试样形状及大小已发生明显改变,实验所用坩埚中出现大量脱落的腐蚀产物。经 5 h 腐蚀后,试样表面已可观察到大量片状脱落物,片状脱落物平行于试样的六个表面,且层片状产物疏松质脆。在所有时间段腐蚀试验的基体试样和层片状腐蚀产物之间都存在有一层极薄的盐层的存在,即混合盐浸入到了疏松片状腐蚀产物和试样基体之间。

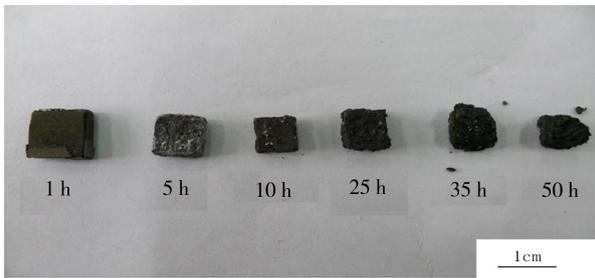
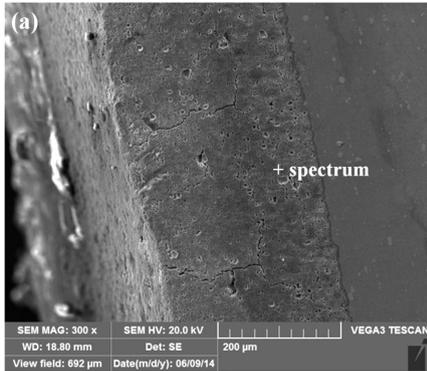
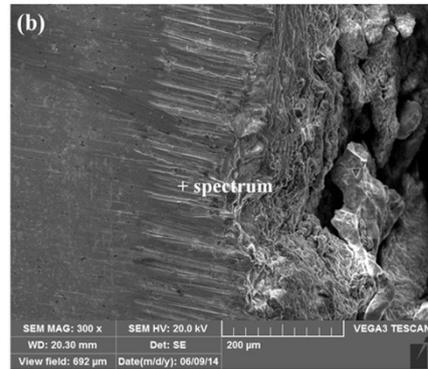


图2 Ni-Cr-W 基高温合金热腐蚀宏观形貌
Fig.2 Macroscopical morphologies of Ni-Cr-W based superalloy after hot corrosion

从图3(a)中可以明显看到,经1 h热腐蚀的试样表面有一层附着在试样表面上的腐蚀层,且腐蚀层与试样基体间有明显的平直分界,腐蚀层疏松多孔并有裂纹分布。通过合金基体/腐蚀层界面可以看出,试样经1 h腐蚀后,没有发生明显的择优腐蚀现象,腐蚀层表面基本平整。经5 h热腐蚀后的试样表面[图3(b)]相比于腐蚀1 h[图3(a)],合金表面的腐蚀层剥落明显。在试样经5 h热腐蚀后,试样基体界面仍然大致为一平面,各处腐蚀速度大致相同,合金没有发生择优腐蚀。



(a) 1 h



(b) 5 h

图3 Ni-Cr-W 基高温合金热腐蚀截面形貌

Fig.3 Morphologies of the hot-corrosion layer of Ni-Cr-W based superalloy

对图3(a)中腐蚀层靠近基体/腐蚀层界面处进行能谱分析(表1),在靠近合金基体部分的腐蚀层中,O含量最高,Cr含量次之。

表1 Ni-Cr-W 基高温合金腐蚀层化学成分能谱分析

Tab.1 EDS results of the hot-corrosion layer of Ni-Cr-W based superalloy

time	C	O	Na	S	Cl	Cr	Ni	W	wt%
1 h	7.89	35.63	3.45	2.75	1.08	34.86	11.06	3.28	
5 h	14.34	51.90	12.44	3.41	0.57	15.38	1.96	0	

Ni-Cr 基合金在热腐蚀时,合金的抗热腐蚀性表现为合金中的Cr元素迅速形成 Cr_2O_3 氧化膜阻碍反应并降低熔盐中氧离子活度^[14],故腐蚀产物中含有 Cr_2O_3 。根据图3(a)所示,在靠近合金基体处,腐蚀层疏松多孔,故判断在腐蚀初期,Ni-Cr-W 基高温合金表面并未形成质密且附着性良好的 Cr_2O_3 氧化膜。经5 h腐蚀后热腐蚀层中Cr、Ni含量大幅度降低,Na、O的含量增加,可以推测,腐蚀层中的 Cr_2O_3 已经大量反应变为 $NiCr_2O_4$ 从试样表面脱落。图3(b)中可看出,试样表面腐蚀产物大量脱落。将腐蚀产物制备成粉末,进行XRD衍射分析(图4)。根据腐蚀产物分析可知,标定出腐蚀产物中含有Ni、NiO和 Ni_3S_2 。可以看出,腐蚀产物中含有硫化物,硫化物可以降低氧化膜对合金的粘性,促使氧化膜的脱落。

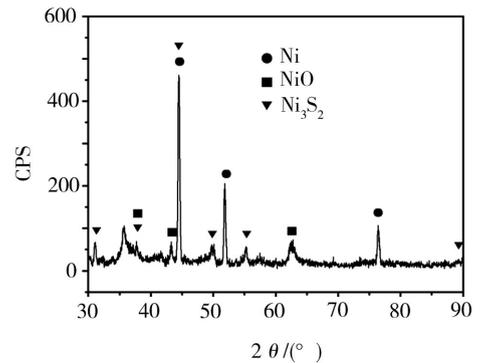


图4 Ni-20Cr-18W 合金热腐蚀后产物粉末XRD分析

Fig.4 XRD analysis of the corrosion layer powder of Ni-Cr-W based superalloy

2.3 合金抗腐蚀失效机制

根据热腐蚀的酸-碱熔融模型理论,合金表面沉积有薄盐膜是产生热腐蚀酸-碱熔融机理的先决条件,由于金属或合金的表面上形成的具有保护性的膜层在沉积的液态熔盐中不断地被溶解而造成加速腐蚀^[15]。Ni-Cr-W 基高温合金在熔盐中热腐蚀时,根据酸-碱熔融机理,开始时,在合金的表面沉积一层盐膜,并与镍反应生成NiO表面膜,使Ni/熔盐界面的局部碱度升高,NiO与 O^{2-} 间发生反应 $NiO + O^{2-} = NiO_2^{2-}$,生成的 NiO_2^{2-} 由Ni/熔盐界面向熔盐/气体界面扩散,而在后一界面处, O^{2-} 活度低,扩散至此的

NiO_2^{2-} 分解并析出疏松的 NiO 。 $\text{Ni}-20\text{Cr}-18\text{W}$ 基高温合金高温抗氧化性能优异,在高温下迅速形成一层致密且附着性好的 Cr_2O_3 保护性氧化膜,并且 W 、 Mo 等元素形成的氧化物对抗高温氧化性能提升也十分明显^[16]。然而,酸碱熔融机理模型中的碱性熔融机理降低了熔盐中的氧离子活度,使 NiO 的溶解被抑制。当熔盐中的 CrO_4^{2-} 浓度达到饱和时,合金的热腐蚀停止。在合金热腐蚀过程中,反应初期表面有 Cr_2O_3 氧化膜,促使反应由酸性熔融转向碱性熔融反应,由于 W 元素不断被反应消耗,试样表面变得疏松,从而反应加速。由于 W 、 Mo 元素与 O^{2-} 亲和力很强,会加快 $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{W}$ 基高温合金的热腐蚀。在热腐蚀初期形成 NiO 、 Al_2O_3 的同时,也形成 MoO_3 、 WO_3 等氧化物,它们与液态 Na_2SO_4 中的氧离子的反应能力很强,可以发生反应: $\text{MoO}_3 + \text{O}^{2-} = \text{MoO}_4^{2-}$ 和 $\text{WO}_3 + \text{O}^{2-} = \text{WO}_4^{2-}$ ^[17]。上述反应使氧化膜/熔盐界面上的氧离子活度降得很低,使得界面附近的液态硫酸钠呈酸性,因而使 NiO 和 Al_2O_3 发生分解反应: $\text{NiO} = \text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$, $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{W}$ 基高温合金中 W 元素含量较高,致使高钨合金在熔融 Na_2SO_4 中腐蚀速率加快。反应生成的 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 等离子都向熔盐外部扩散,在熔盐气体界面上,由于难熔金属的蒸汽压高, WO_3 、 MoO_3 等氧化物不断挥发,释放出氧离子,使上述反应都向产生氧离子的方向进行,使氧离子活度显著升高,从而促使反应式 $\text{NiO} = \text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-}$ 向反方向进行,重新在熔盐/气体界面上沉淀出多孔的非保护性的 NiO 和 Al_2O_3 、 MoO_3 等易挥发的氧化物。在氧化物/熔盐界面上的溶解和熔盐/气体界面上的挥发维持了氧化物在熔盐中溶解度的负梯度,使反应不断进行。同时,由于 $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{W}$ 基高温合金中的第二相粒子分布均匀,且大量存在于晶界和晶粒内部,导致合金基体表面无法形成连续、质密、附着性好的 Cr_2O_3 氧化层来降低热腐蚀反应速率。

3 结论

(1) $\text{Ni}-20\text{Cr}-18\text{W}$ 基高温合金在 900°C 、25% $\text{NaCl}+75\%$ Na_2SO_4 熔盐状态下腐蚀时,腐蚀层呈平面向合金基体推进,无明显择优腐蚀现象发生,腐蚀产物疏松多孔。

(2) 合金热腐蚀是基体中的 Ni 在熔融盐环境中被硫化、氧化造成的,形成疏松的腐蚀产物 NiO 、 Ni_3S_2 ,导致合金表面失去保护性氧化层,增加了腐蚀速度。

(3) 合金抗热腐蚀性能下降是由于第二相粒子分布阻碍了保护性 Cr_2O_3 氧化膜形成,同时 W 元素含量高也导致合金在含 SO_4^{2-} 熔盐条件下的热腐蚀性下降。

参考文献

- [1] Tang Z, et al. Composition design of a Ni-Cr-W Superalloy[J]. Materials Review, 2010,24(4): 47-50
- [2] Bai G, et al. Microstructure and tensile behavior of Ni-Cr-W base superalloys at elevated temperatures[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011,40(7): 1300-1304
- [3] Bai G, et al. Effect of thermal exposure on the stability of carbides in Ni-Cr-W based superalloy[J]. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2011,528(6): 2339-2344
- [4] Mahobia G S, Paulose N, Singh V. Hot corrosion behavior of superalloy IN718 at 550 and 650 A degrees C[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013,22(8): 2418-2435
- [5] 郭建亭. 变形高温合金和等轴晶铸造高温合金材料与应用基础理论研究[J]. 金属学报, 2010(11): 1303-1321
- [6] Tang Z, et al. Study on properties of solid solution nickel-based superalloy Ni-20Cr-18W-Mo[J]. Materials Review, 2012,26(8B): 1-4
- [7] 李金山, 等. XG3232 合金的高温力学性能[J]. 宇航材料工艺, 2013,43(3): 105-109
- [8] Liu E, et al. Influence of pre-oxidation on the hot corrosion of DZ68 superalloy in the mixture of Na_2SO_4 - NaCl [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010,26(10): 895-899
- [9] Lei Z, Zhang M, Dong J. Hot corrosion behavior of powder metallurgy Rene95 nickel-based superalloy in molten $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ salts[J]. Materials & Design, 2011,32(4): 1981-1989
- [10] Wu Y N, et al. Hot corrosion behavior of Pt-Ir modified aluminide coatings on the nickel-base single crystal superalloy TMS-82[J]. Journal of Materials Research, 2007,22(1): 206-216
- [11] Mahobia G S, et al. Effect of hot corrosion on low cycle fatigue behavior of superalloy IN718[J]. International Journal of Fatigue, 2014, 59: 272-281
- [12] Lortrakul P, Trice R W, Trumble T P, et al. Investigation of the mechanisms of type-II hot corrosion of superalloy CMSX-4[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 408-415
- [13] Bai G, et al. Effect of temperature on tensile behavior of Ni-Cr-W based superalloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011,528(4/5): 1974-1978
- [14] Han C, Liu Y, Wang Y. Hot corrosion behavior of $\text{Ni}_x\text{Cr}_6.8\text{Al}$ based alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011(11): 2348-2357
- [15] Stringer J. Hot corrosion of high-temperature alloys[J]. Annual Review of Materials Science, 1977(7): 477-509
- [16] Tang Z, Hu R, Li J. Isothermal oxidation behavior of Ni-20Cr-18W superalloy at 1100 degrees C[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012,41(12): 2081-2085
- [17] 郭建亭著. 高温合金材料学——应用基础理论[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 625

(编辑 李洪泉)