

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170511001

纳米晶涂层对 DD98M 合金热腐蚀行为的影响

时 龙^{1,2}, 辛 丽², 王福会², 陈 庆¹, 田爱华¹, 吕雪飞¹

(1. 吉林化工学院 机电工程学院, 吉林 132022, 吉林; 2. 中国科学院金属研究所 腐蚀与防护实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 为了研究纳米化对 DD98M 合金热腐蚀行为的影响, 采用磁控溅射的方法制备了与其成分相同的纳米晶涂层。运用 XRD、SEM/EDS、TEM 分别分析了涂层的结构和热腐蚀性能。结果表明: 沉积态的纳米晶涂层呈柱状晶结构, 有大量沿沉积方向的柱状晶界, 晶粒宽度为 30~100 nm。涂层为单一的 γ 相且具有明显的 (111) 择优取向。在 900 °C $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 以及 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 盐中, DD98M 合金在 5 h 内就发生了严重腐蚀。纳米晶涂层在熔融 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 中表现出了良好的热腐蚀性能, 但在 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 盐中, 纳米晶及其预氧化涂层对 DD98M 合金的抗热腐蚀性能的提高并不明显。纳米晶促进了涂层表面 Al_2O_3 膜在空气中和熔融 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 盐中的快速形成, 显著提高了 DD98M 合金在硫酸盐中的抗热腐蚀性能, 预氧化处理则使涂层的抗热腐蚀能力进一步提高。

关键词: DD98M 合金; 纳米晶涂层; 热腐蚀; 预氧化

中图分类号: TG174.444; TG113.23

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)05-0001-09

Influences of Nanocrystalline Coating on Hot Corrosion Behavior of DD98M Alloy

SHI Long^{1,2}, XIN Li², WANG Fu-hui², CHEN Qing¹, TIAN Ai-hua¹, LV Xue-fei¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin; 2. Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract: In order to investigate the influences of nanocrystallization on the hot corrosion behavior of DD98M alloy, a nanocrystalline coating with the same composition as DD98M alloy was deposited by means of a magnetron sputtering method. The structure and hot corrosion properties of the coatings were analyzed by XRD, SEM/EDS, and TEM, respectively. The results indicate that the DD98M sputtered nanocrystalline coating possesses a typical columnar structure with the width of the columnar grains ranges from 30 to 100 nm. The coating is composed only of γ phase and exhibits an apparent (111) texture. After exposure for 5 h in molten $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ salts at 900 °C, DD98M alloy occurs severe corrosion. The nanocrystalline coating exhibits good hot corrosion performance in the molten sulfate; however, in molten $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ salt, the corrosion resistance of DD98M alloy is not significantly enhanced by the nanocrystalline coating and the pre-oxidized coating. Nanocrystallization prompts the rapid formation of alumina scale on the coating surface in air and in molten sulfate, significantly improves the corrosion resistance of DD98M alloy in sulfate, and the pre-oxidation treatment of the sputtered coating leads to an even better effect.

Keywords: DD98M alloy; nanocrystalline coating; hot corrosion; pre-oxidation

收稿日期: 2017-05-11; 修回日期: 2017-09-02

网络出版日期: 2017-09-11 16:37; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170911.1637.008.html>

通讯作者: 时龙(1984—), 男(汉), 讲师, 博士; 研究方向: 金属腐蚀与防护; E-mail: shilong198408@163.com

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2012CB625100); 国家自然科学基金(U1537107); 吉林化工院校级重大科研项目(2016016)

Fund: Supported by National Key Basic Research and Development Program (973 Program)(2012CB625100), National Natural Science Foundation of China (U1537107) and Major Scientific Research Project of Jilin Institute of Chemical Industry (2016016)

引文格式: 时龙, 辛丽, 王福会, 等. 纳米晶涂层对 DD98M 合金热腐蚀行为的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 1-9.

SHI L, XIN L, WANG F H, et al. Influences of nanocrystalline coating on hot corrosion behavior of DD98M alloy[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 1-9.

0 引言

DD98M 合金是在原 DD98 合金基础上,通过调整 Ti 和 Al 等元素的含量而获得的一种新型无 Re 镍基单晶合金^[1]。与传统镍基高温合金相比,DD98M 合金具有高强度、低成本等特点,有望被用于新一代航空发动机叶片材料。高温防护涂层,如 MCrAlY 包覆涂层、热障涂层等在保护 DD98M 合金免受高温腐蚀环境影响方面起到了至关重要的作用。然而,由于高温环境中涂层与合金基体之间的互扩散,导致二次反应区 (Secondary reaction zone, SRZ) 和有害的拓扑密排相 (Topologically close-packed, TCP) 在合金表面附近形成^[2-3]。研究表明,SRZ 一般由 TCP 相、 γ 相和 γ' 相等构成,它会引起基体局部化学性质的变化^[4-6]。TCP 相的析出消耗了合金基体中的难熔元素,削弱了这些元素的固溶强化效果,促进裂纹萌生,造成局部断裂^[7-9]。SRZ 与 TCP 相的出现严重限制了无 Re 单晶合金 DD98M 在航空领域的实际应用,因此,为 DD98M 合金设计一种合适的涂层至关重要。

王福会等人^[10-12]发明了一种新概念防护涂层——纳米晶涂层。这种涂层与传统防护涂层的最大区别在于,纳米晶涂层与合金基体具有完全相同的成分,因此与基体有很好的相容性,避免了由于涂层与基体互扩散导致的 SRZ 和有害脆性相的形成^[13-14]。另外,纳米晶涂层也极大地提高了合金基体的抗高温氧化和热腐蚀性能^[15-17]。随后,高温防护涂层组的科研人员相继研究了纳米化对 K38G、Ni₃Al 和 M951 等多晶合金抗氧化性能的影响^[18-20]。发现纳米化材料中拥有大量的晶界,其塑性变形能力大大超过了粗晶材料,因此在氧化过程中产生的各种应力较容易被释放,从而降低了氧化膜开裂和剥落的趋势,极大地提高了氧化膜的粘附性。

研究表明,纳米晶涂层是一种很有应用前景的新型涂层。DD98M 单晶合金成分上的特点是难熔金属 (W, Mo) 含量较高、铬含量较低,这说明该合金的热腐蚀性能较差。而目前对该合金进行表面纳米化的研究较少。文中采用磁控溅射的方法在 DD98M 合金表面制备纳米晶涂层,研究了 DD98M 合金及同成分的纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 和 Na₂SO₄+25%NaCl 两种混合盐中的热腐蚀行为。

1 材料及方法

1.1 试样制备

通过螺旋选晶法在 ZGG-0.025B 型真空感应定向凝固炉中制备 DD98M 单晶棒 (DD98M 单晶棒由中国科学院金属研究所高温合金部提供)。将晶体取向偏离<001>取向 10° 以内的试棒分别经过固溶处理和两级时效处理。固溶处理工艺为:①1 230 °C 保温 30 min;②1 260 °C 保温 20 min;③1 270 °C 保温 20 min;④1 275 °C 保温 30 min;⑤1 280 °C 保温 40 min;⑥1 285 °C 保温 50 min;⑦1 290 °C 保温 60 min;⑧1 295 °C 保温 120 min;⑨1 300 °C 保温 180 min,空冷 (Air cooling, AC)。时效处理工艺:①1 080 °C 保温 6 h, AC;②870 °C 保温 24 h, AC^[1]。热处理后的组织形貌如图 1 所示, γ' 相大小约为 0.4 μm ,体积分数约为 70%。DD98M 合金的名义化学成分如表 1 所示。

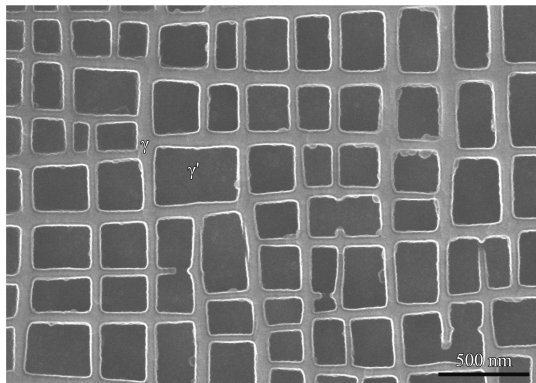


图 1 DD98M 合金热处理后的组织形貌

Fig.1 Microstructure of DD98M alloy after heat treatment

表 1 DD98M 合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of the superalloy DD98M (w/%)								
Element	Ni	Co	Cr	Al	W	Mo	Ta	Ti
Content	Bal.	5	6	6.3	6	2	6	1

采用线切割方法,将 DD98M 单晶棒切割成 $\Phi 15\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$ 的圆片状试样,并在试样的一端钻一个直径 2 mm 的小孔,以便在之后的涂层沉积及试验中悬挂样品。经过机械研磨和化学试剂 (丙酮和酒精) 超声波清洗等预处理过程后,烘干备用。在沉积涂层之前,还要对样品表面进行喷砂处理,目的在于提高涂层与基材之间的结合强度。

与 DD98M 合金同成分的纳米晶涂层采用磁控溅射方法制备。试验中所采用的设备为沈阳北

宇仪器制造厂生产的 5115D 型磁控溅射仪。溅射相关参数如下: 靶材尺寸为 382 mm×128 mm, 溅射电流为 4.95 A, 氩气压力为 0.24 Pa, 基体温度为 200 ℃, 溅射时样品在靶前旋转。

1.2 分析与表征

采用涂盐法考察涂层的抗热腐蚀性能, 盐的成分有两种, 分别为 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$, 试验温度为 900 ℃。用毛刷蘸取预先配制好的混盐溶液涂覆于预热试样表面, 待样品表面形成固态盐膜后称重, 涂盐量控制在 1~2 mg/cm²。将涂盐样品放入马弗炉内, 当炉温回升到预设温度, 开始计时, 每隔 20 h 取出, 在空气中冷却后, 放入烧至沸腾的蒸馏水中反复煮洗 2~3 次, 每次 30 min 以彻底溶解残留盐。然后将样品放入干燥箱中烘干, 用精确度为 0.01 mg 的电子天平 (Sartorius, BSA124S-CW) 称重。将称好的样品再次涂覆新盐并重复上述试验。试验中采用 3 个平行样品, 取它们重量变化的平均值作为样品在该次试验中的重量变化值。

采用日本理学电机 D/MAX-RA 型 X 射线能谱仪 (XRD) 对样品进行物相分析, 其工作电压和电流分别为 50 kV 和 250 mA, 仪器采用 Cu 靶 X 射线管, 入射角度为 20°~90°。试验中采用 Philips FEI-Inspect F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样的表、截面形貌, 加速电压为 25 kV。采用日本电子 Jeol JEM 2010F 型透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 观察试样微观区域形貌, 其加速电压为 200 kV。使用扫描电镜和透射电镜上带有的能谱分析仪 (EDS) 对基体与涂层试样的微观区域进行元素的半定量分析。试验中采用的是 Oxford X-max 型能谱仪 (安装在 Philips FEI-Inspect F 型扫描电镜上) 和 ‘Tracor’EDX 谱仪 (Jeol JEM 2010F 型透射电镜)。

2 结果与讨论

2.1 原始涂层的组织结构

图 2 为制备态的 DD98M 溅射纳米晶涂层的表面、截面和断口形貌。从图 2(a) 可以看出: 溅

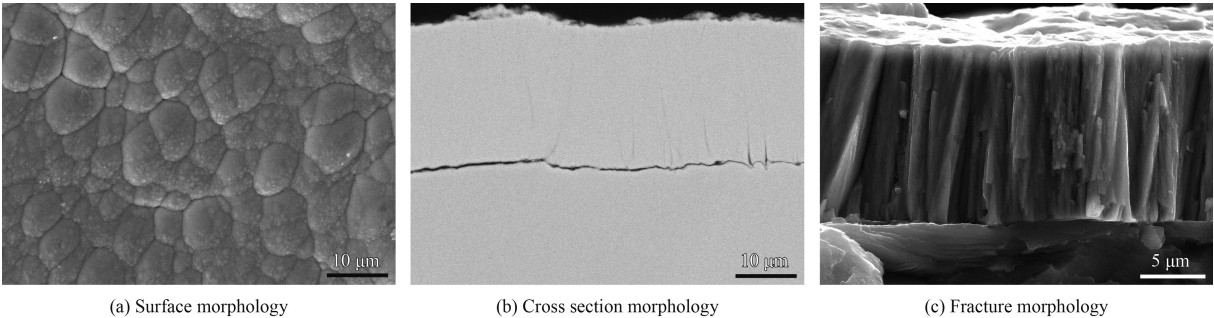


图 2 制备态 DD98M 纳米晶涂层的表面、截面和断口形貌

Fig.2 Surface, cross section and fracture morphologies of as-deposited DD98M nanocrystalline coating

射纳米晶涂层的表面粗糙且呈菜花状, 涂层与基体结合紧密, 厚度约为 25 μm(图 2(b))。从图 2(c) 中看出, 涂层沿沉积方向具有典型的柱状晶结构。图 3 为 DD98M 合金与制备态的溅射纳米晶涂层的 XRD 图谱。DD98M 合金主要由 γ 和 γ' 相组成, 而溅射涂层为单一的 γ 相且具有明显的 (111) 择优取向。

图 4 为制备态的溅射纳米晶涂层的表面及截面透射电镜明场像。由图 4(a) 可以看出: 沿涂层沉积方向生长的柱状晶的晶粒宽度约为 30~100 nm; 从图 4(b) 也可以看出: 沉积涂层具有柱状晶结构。因此, 溅射 DD98M 涂层为典型的纳米晶涂层。

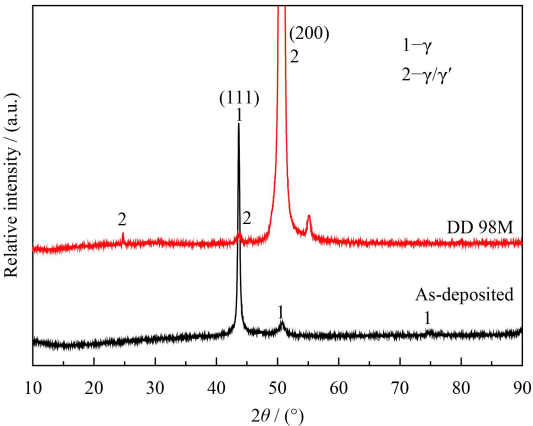
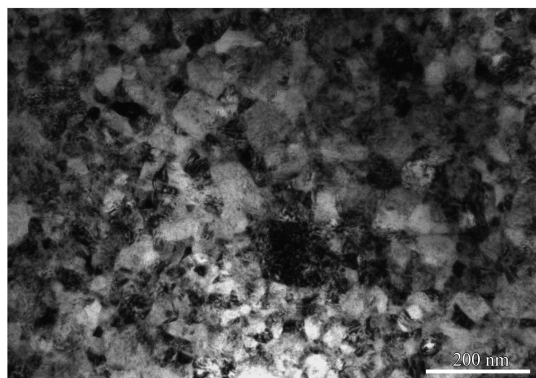
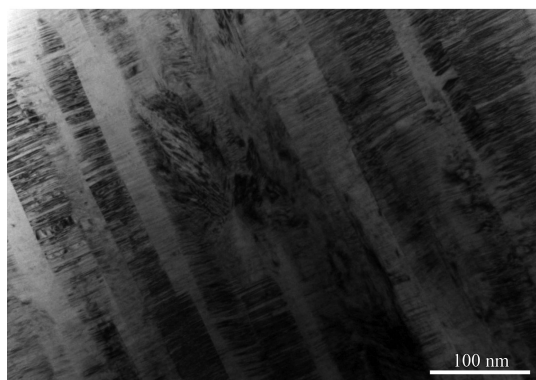


图 3 DD98M 合金及其制备态纳米晶涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of DD98M alloy and its as-sputtered nanocrystalline coating



(a) Surface



(b) Cross section

图4 制备态 DD98M 纳米晶涂层的表面及截面透射电镜明场像
Fig.4 Surface and cross section TEM bright field images of the as-sputtered DD98M nanocrystalline coating

2.2 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 混合熔盐体系

热腐蚀试验中采用了 3 种样品, 分别为 DD98M 合金、沉积态纳米晶涂层及在 1 000 °C 静态空气中预氧化 10 h 的纳米晶涂层。图 5 为 DD98M 合金及两种溅射纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 混合熔盐体系中的腐蚀动力学曲线。图 6 为 DD98M 合金以及两种纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 混盐中腐蚀后的宏观形貌。由图 5 可见, 腐蚀 5 h 后 DD98M 合金便呈现出较大的腐蚀增重, 20 h 后出现了因腐蚀产物大量剥落而造成的失重, 从宏观形貌 (图 6(a)) 上可见合金表面有大量鼓包, 腐蚀产物剥落严重, 裸露位置呈现绿色,

发生了严重的腐蚀。沉积态纳米晶涂层在前 5 h 腐蚀增重较小, 之后便出现缓慢失重, 这种状态一直持续到腐蚀 60 h。从宏观形貌来看, 表面腐蚀产物出现层状开裂和剥落。但是此后出现腐蚀增重, 到 80 h 时腐蚀增重达到了 1.5 mg/cm², 说明此时进入加速腐蚀阶段。而预氧化涂层在整

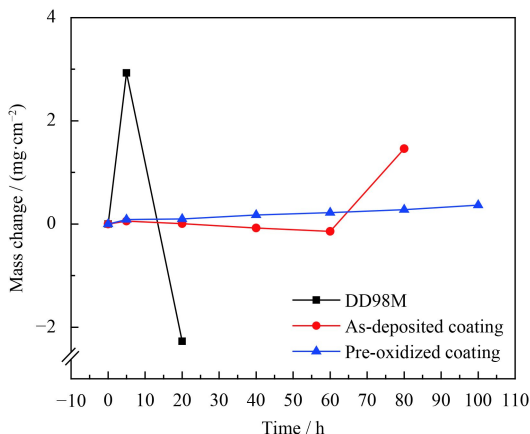


图5 DD98M 合金及两种溅射纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 混盐中的腐蚀动力学曲线

Fig.5 Corrosion kinetics curves of DD98M alloy and two types of sputtered nanocrystalline coatings in Na₂SO₄+25%K₂SO₄ salt at 900 °C

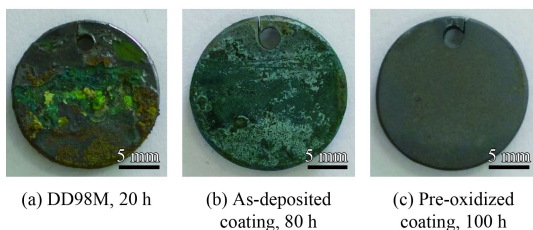


图6 DD98M 合金及两种溅射纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 混盐中腐蚀后的宏观形貌

Fig.6 Macrographs of DD98M and two types of sputtered nanocrystalline coatings after corrosion in Na₂SO₄+25%K₂SO₄ salt at 900 °C

个腐蚀过程中保持着平缓的腐蚀增重, 在热腐蚀 100 h 后表面氧化膜仍然完好, 表现出了良好的耐蚀性。

图 7 为 DD98M 合金及其两种溅射纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 混盐中腐蚀后的表、截面形貌, 图 8 为相应的 XRD 图谱。从图 7(a)(d) 看出: 经硫酸盐腐蚀 20 h 后 DD98M 合金表面形成了大量的腐蚀产物, 腐蚀产物层很厚且分层, 约为 150 μm。经 XRD 图谱及 EDS 分析可知, 腐蚀产物颜色较深部分 (外层) 主要为 Ni、Al、Cr、Co 几种元素的混合氧化物、尖晶石及硫化物, 其中以 Ni 的氧、硫化物最多, 这与 XRD 图谱结果 (图 8) 相符, 并检测出有少量 Na 元素的存在, 说明部分硫酸盐已经通过腐蚀产物的缝隙渗入到合金内部。颜色相对较浅区域 (内层) 的腐蚀产物主要为 NiO 与 Ni 的混合物, 夹杂了少量 W、Ta 和 Cr 的氧化物, 并有极少量 Al、Ti、Co、Mo 等元素的氧、硫化物, 与深色部分不同之处在

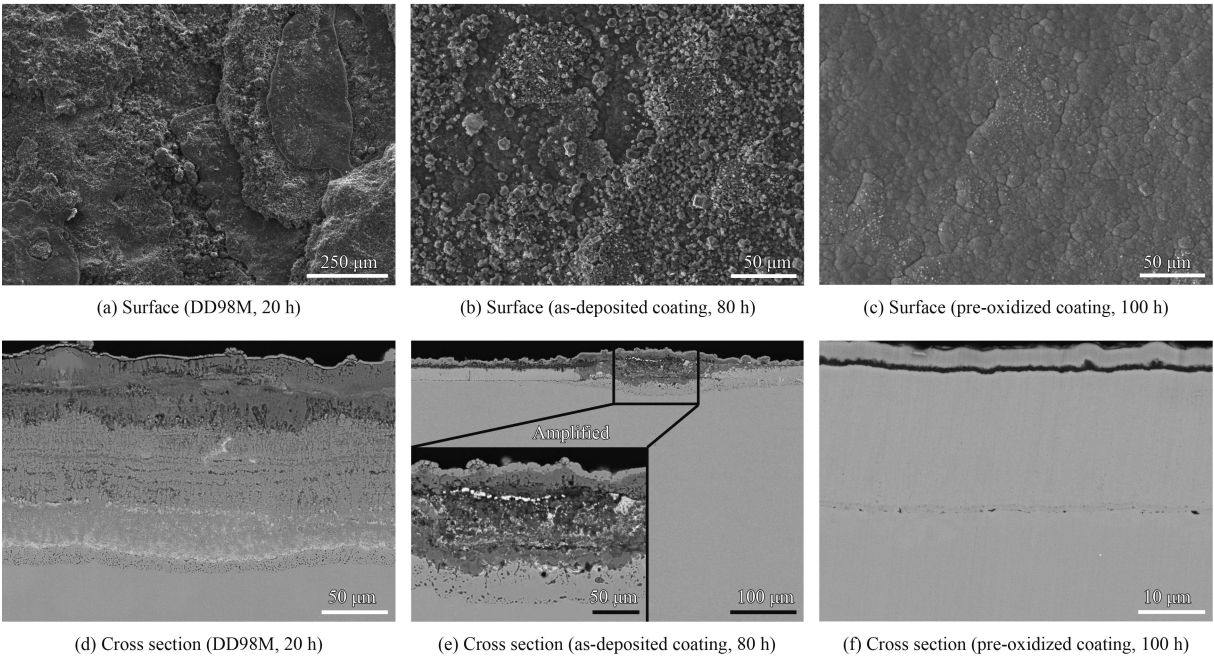


图 7 DD98M 合金及其两种溅射纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 混盐中腐蚀后的表、截面形貌

Fig.7 Surface and cross section morphologies of DD98M alloy and two types of sputtered nanocrystalline coatings after corrosion in Na₂SO₄+25%K₂SO₄ salt at 900 °C

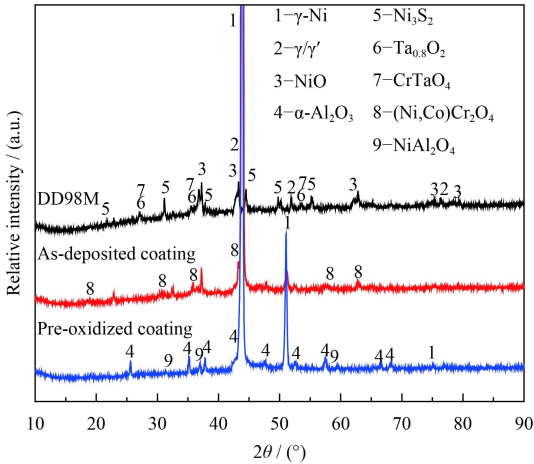


图 8 DD98M 合金及其溅射纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%K₂SO₄ 混盐中腐蚀后的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of DD98M alloy and two types of sputtered nanocrystalline coatings after corrosion in Na₂SO₄+25%K₂SO₄ salt at 900 °C

于, 第一, Ni 的含量大幅提高; 第二, EDS 分析表明内层中出现了白色带状富 W、Cr 等的氧化物。沉积态纳米晶涂层在硫酸盐中腐蚀 80 h 后, 表面形成了以 NiO、尖晶石和 α -Al₂O₃ 为主的氧化物。从截面形貌可以看出, 氧化膜虽然连续, 但厚度不均匀, 涂层局部因腐蚀而完全损耗, 合金基体已经被侵蚀, 这与前面的腐蚀动力学曲线相符。另外, 经 EDS 分析表明, 在腐蚀前沿分布的

黑色颗粒状相中主要含元素 Cr 和 S(a%: Cr : S= 52 : 48 $\approx$ 1 : 1), 可知该相为 CrS。这说明 S 元素已经进入基体内部, 使基体元素发生硫化。相比之下, 预氧化的纳米晶涂层在硫酸盐中腐蚀 100 h 后, 表面氧化膜仍然完整连续, 与涂层结合良好。XRD 图谱分析结果表明, 其表面形成的氧化膜主要为 α -Al₂O₃。此外, 还探测到了较弱的 NiAl₂O₄ 的衍射峰, 表明氧化产物中出现了尖晶石。涂层保持完好, 未被熔盐侵蚀。

2.3 900 °C Na₂SO₄+25%NaCl 混合熔盐体系

图 9 为 DD98M 合金及两种纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%NaCl 混盐中腐蚀 5 h 后的宏观形貌。如图 9 可知: DD98M 合金表面腐蚀产物的剥落程

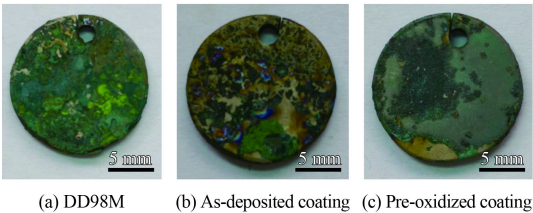


图 9 DD98M 合金及两种纳米晶涂层在 900 °C Na₂SO₄+25%NaCl 混盐中腐蚀 5 h 的宏观形貌

Fig.9 Macrographs of DD98M alloy and two types of sputtered nanocrystalline coatings after corrosion for 5 h in Na₂SO₄+25%NaCl salt at 900 °C

度最为严重,沉积态涂层和预氧化涂层的剥落程度依次减轻。DD98M 合金与沉积态涂层表面的腐蚀产物疏松,呈绿色,沉积态涂层表面还出现了鼓包现象。而预氧化涂层表面呈现两种不同的宏观形貌,表面粗糙处颜色较深,而平整处颜色较浅。图 10 为 DD98M 合金及两种纳米晶涂层在 900 °C $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 混盐中腐蚀 5 h 后的表、截面形

貌,图 11 为相应的 XRD 图谱。从图 10(a)(d)可见,DD98M 合金在 900 °C $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 混合盐中 5 h 便发生了严重腐蚀,表面氧化膜剥落严重,形成了疏松且较厚的氧化物层,经 XRD 图谱和 EDS 分析可知,腐蚀产物可分为 3 层,外层主要为 NiO 及 Cr、Co 的混合氧化物,中间层为富 Cr、Co、Ni、Al 和 Ta 等混合氧化物以及尖晶

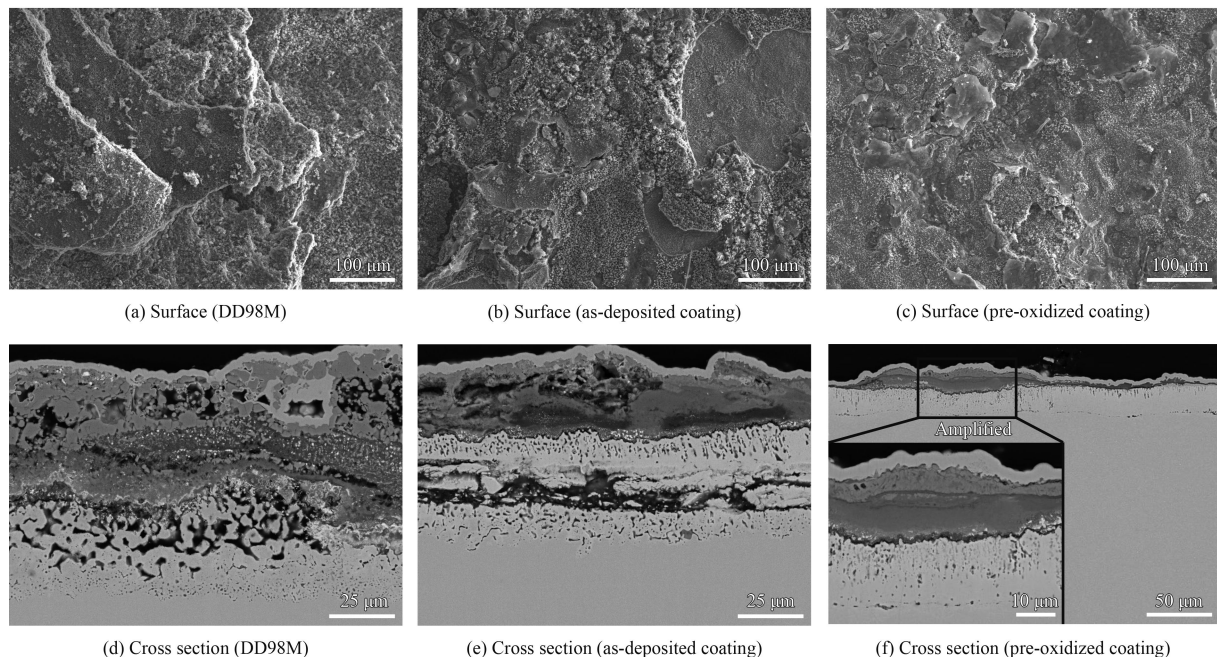


图 10 DD98M 合金及其纳米晶涂层在 900 °C $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 混盐中腐蚀 5 h 后的表、截面形貌

Fig.10 Surface and cross section morphologies of DD98M alloy and two types of sputtered nanocrystalline coatings after corrosion for 5 h in $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ salt at 900 °C

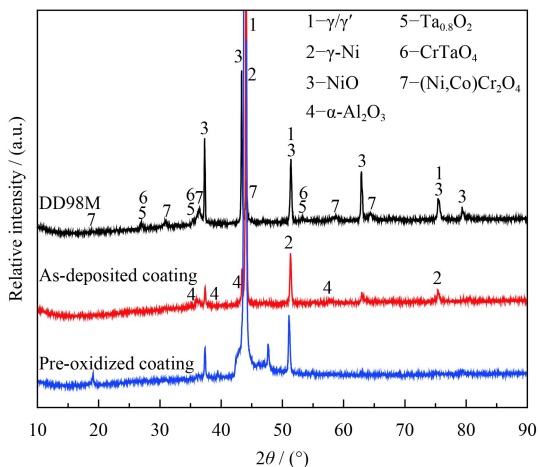


图 11 DD98M 合金及其溅射纳米晶涂层在 900 °C $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 混盐中腐蚀 5 h 后的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of DD98M alloy and two types of sputtered nanocrystalline coating after corrosion for 5 h in $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ salt at 900 °C

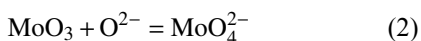
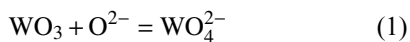
石,靠近基体的内层中的深色相为硫化物,说明 S 元素已经扩散到基体内部,并发生内硫化。整个腐蚀产物层的厚度约 100 μm。从图 10(b)(e)可见,沉积态纳米晶涂层表面的腐蚀产物层较厚,出现了大面积的剥落,经 XRD 和 EDS 分析可知,腐蚀产物主要为 NiO、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和尖晶石。在腐蚀产物前沿的深色颗粒状相为 CrS(原子百分比, $a/\%$: Cr : S $\approx$ 1 : 1),氧化膜下方连成片的深色带状相为氧化铝,整个涂层完全损耗,合金基体已被侵蚀。预氧化涂层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 混合盐中经 5 h 腐蚀后,表面氧化膜出现了剥落,氧化膜厚度不均匀,局部氧化膜厚度可达 20 μm(图 10(c)(f))。经 EDS 分析,氧化层下方的深色颗粒状相为 CrS(原子百分比, $a/\%$: Cr : S $\approx$ 1 : 1),表明 S 进入涂层中,与涂层元素反应生成了硫化物。预氧化涂层的抗热腐蚀性能略优于沉积态涂层。

3 分析与讨论

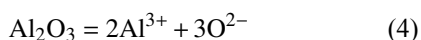
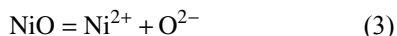
3.1 DD98M 合金的腐蚀机制

众所周知, Cr 是最重要的抗高温热腐蚀元素。当合金中 Cr 的含量(质量分数)大于 15% 时,合金才具有良好的抗热腐蚀性能。DD98M 合金的 Cr 含量较低,仅为 6%,这表明 DD98M 合金本身的抗热腐蚀性能较差。研究发现,无论是在熔融的硫酸盐还是在氯盐和硫酸盐中, DD98M 合金均发生了严重腐蚀。

当合金中含有一定量的 W、Mo 等难熔金属时,由于这些元素与 O^{2-} 有较强的亲和力,在热腐蚀初期形成 NiO、 Al_2O_3 等的同时,也形成了 WO_3 、 MoO_3 等易挥发性氧化物。DD98M 合金中的 W 和 Mo 的含量较高,其质量分数分别为 6% 和 2%,这些元素可能会发生如下反应:



上面的反应消耗了熔盐/合金界面附近的 O^{2-} ,使得熔融的 Na_2SO_4 盐呈现酸性。这时,合金表面的氧化物发生分解,发生如下反应:



同时,反应生成的 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 WO_4^{2-} 与 MoO_4^{2-} 等离子向熔盐/气体界面扩散。到达外表面后,由于难熔金属氧化物的蒸汽压较高, WO_4^{2-} 与 MoO_4^{2-} 等离子会以氧化物的形式挥发,同时释放出 O^{2-} ,即反应式 (1)、(2) 向左进行。这使得外表面处 O^{2-} 的活度增加,反应式 (3)、(4) 向左进行,即发生了 NiO、 Al_2O_3 的析出,最终外层形成了疏松多孔的氧化膜。同时,熔盐中的 S 进入基体中,形成硫化物,如 CrS。在整个过程中,氧化物在合金/熔盐界面上的溶解度的负梯度和难熔金属氧化物在熔盐/气体界面上的挥发使反应不断进行下去。

3.2 DD98M 溅射纳米晶涂层的腐蚀机制

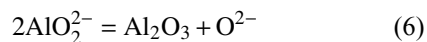
纳米晶及其预氧化涂层显著提高了 DD98M 合金在 $Na_2SO_4+25\%K_2SO_4$ 盐中的抗热腐蚀性能。沉积态的纳米晶涂层在硫酸盐热腐蚀 80 h 后进入了加速腐蚀阶段,而预氧化的纳米晶涂层在腐蚀 100 h 后,其表面氧化膜仍然完好,没有出现加速

腐蚀现象,表现出了较好的抗硫盐热腐蚀性能。

DD98M 溅射纳米晶涂层的晶粒尺寸为纳米级别,涂层中拥有大量的柱状晶界,这些晶界成为 Al、O 等元素扩散的“快速通道”,促进了 Al 元素的选择性氧化。在热腐蚀初期,涂层中的 Al 迅速向外扩散,与空气及熔盐中的 O 反应,涂层表面迅速形成一层氧化铝保护膜。如前所述, DD98M 合金在硫酸盐中发生了严重腐蚀,其热腐蚀机制为合金 (Mo 和 W) 诱发的酸性腐蚀。纳米晶涂层表面形成 Al_2O_3 膜后阻止了 MoO_3 和 WO_3 的形成或者降低了腐蚀初期 MoO_3 和 WO_3 的形成量,保护了涂层样品免受熔盐的侵蚀,但同时熔盐中氧的消耗也导致熔盐中硫势增加^[22]。随着腐蚀时间的延长和试验过程中的冷热循环, Al_2O_3 层产生微裂纹, S 可通过微裂纹扩散到涂层和基体中,生成硫化物, S 的消耗使熔盐的碱度升高,生长的氧化铝膜会发生如下反应:



当 AlO_2^{-} 向外扩散到氧化膜表面时会发生如下分解反应:



沉积出疏松的 Al_2O_3 颗粒。随着热腐蚀的进行,由于 Al 的消耗,再加之涂层中 Al 含量相对较低,此时 Al 含量达不到生成单一的 Al_2O_3 膜所需要的临界值,涂层中其他元素也参与反应,形成了混合氧化物膜,最终涂层完全损耗。

预氧化的纳米晶涂层表面在热腐蚀之前就已经生长了一层完整致密的氧化铝膜,不但有效阻止了热腐蚀过程中 MoO_3 和 WO_3 等气态氧化物的形成,而且阻碍了外界的腐蚀元素 O、S 等渗透至涂层内部,从而抑制了内氧化和内硫化的发生,提高了合金的抗热腐蚀性能。纳米晶涂层在预氧化过程中表面形成的 Al_2O_3 膜比热腐蚀初期形成的 Al_2O_3 膜更致密,所以预氧化样品的腐蚀孕育期相应地比制备态涂层样品的孕育期更长。即使在 $Na_2SO_4+25\%K_2SO_4$ 熔盐中存在 100 h,腐蚀仍处于孕育期,未见加速腐蚀发生。

纳米化促进了涂层表面 Al_2O_3 膜在空气中和熔融 $Na_2SO_4+25\%K_2SO_4$ 盐中的快速形成。但是当熔盐中含有 Cl 时,纳米晶及其预氧化涂层的抗热腐蚀能力明显下降,腐蚀寿命与纯硫酸盐环境

中相比大大缩减。这可能是因为热腐蚀过程中, Cl 能与涂层中的 Cr、Al 等元素发生反应, 生成易挥发性的氯化物。这不但会引起表面 Al_2O_3 膜的开裂、剥落, 还会造成涂层内部的 Cr、Al 等抗氧化元素的快速消耗, 使涂层表面不再能生成连续致密的保护性氧化膜^[23-24]。由于表面氧化膜的破坏, 也使得 O、S 等腐蚀性元素渗入到涂层内部, 导致了内氧化和内硫化的发生, 加速了涂层中有益元素的消耗, 从而大大加速了热腐蚀的进程。纳米晶涂层中 Cr、Al 含量明显低于 MCrAlY 涂层, 因此, 纳米晶涂层在氯盐中仅 5 h 就发生了严重腐蚀。虽然预氧化涂层表面形成了一层连续的氧化铝膜, 但是在含有 NaCl 的熔盐中, Cl⁻沿着 Al_2O_3 膜中的缺陷以及纳米晶涂层中的柱状晶界, 迅速向内部扩散, 与基体元素反应生成挥发性氯化物, 造成氧化铝膜的破裂, 并导致涂层中的 Al 快速消耗, 从而使涂层失效。

4 结 论

(1) DD98M 溅射纳米晶涂层具有柱状晶结构, 拥有大量的沿沉积方向的柱状晶界, 晶粒宽度为 30~100 nm。涂层为单一的 γ 相且具有明显的 (111) 择优取向。

(2) 在 900 °C $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 以及 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 盐中, DD98M 合金在 5 h 内就发生了严重腐蚀, 腐蚀产物分层, 厚度约为 100~150 μm 。

(3) 纳米晶涂层在熔融 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 盐中表现出了良好的热腐蚀性能, 但在 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 盐中腐蚀时, 纳米晶及其预氧化涂层对 DD98M 合金的抗热腐蚀性能的提高并不明显。

(4) 纳米晶促进了涂层表面 Al_2O_3 膜在空气中和熔融 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 盐中的快速形成, 显著提高了 DD98M 合金在硫酸盐中的抗热腐蚀性能, 预氧化处理则使涂层的抗热腐蚀能力进一步提高。

参考文献

[1] HAN G M, LI J G, TAO J, et al. High cycle fatigue behavior of a nickel-based single crystal superalloy DD98M at 900 °C [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(2): 170-175.

[2] SHI L, XIN L, WANG X Y, et al. Influences of MCrAlY coatings on oxidation resistance of single crystal superalloy

DD98M and their inter-diffusion behaviors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649(20): 515-530.

- [3] SHI L, XIN L, WEI H, et al. Influences of MCrAlY coatings and TBCs on oxidation behavior of a Ni-based single crystal superalloy[J]. *Materials Science Forum*, 2015, 816(3): 289-296.
- [4] CHENG K Y, JO C Y, JIN T, et al. Effect of Re on the precipitation behavior of μ phase in several single crystal superalloys[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, 536(8): 7-19.
- [5] CHENG K Y, JO C Y, JIN T, et al. Precipitation behavior of μ phase and creep rupture in single crystal superalloy CM-SX-4[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(25): 7078-7086.
- [6] YANG J X, ZHENG Q, SUN X F, et al. Formation of μ phase during thermal exposure and its effect on the properties of K465 superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(4): 331-334.
- [7] ZHONG J, LIU J, ZHOU X, et al. Thermal cyclic oxidation and interdiffusion of NiCoCrAlYHf coating on a Ni-based single crystal superalloy[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 657(19): 616-625.
- [8] LIU R D, JIANG S M, GUO C Q, et al. The alumina scale growth and interdiffusion behaviour of Pt modified AISiY coating during cyclic oxidation[J]. *Corrosion Science*, 2016, 574(11): 368-375.
- [9] JOONG G Y, KWON S I, JI W L, et al. Investigation on the secondary reaction zone formation of metallic bond coating layer produced by high velocity oxygen fuel deposition in a ni-based single crystal superalloy[J]. *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, 2014, 52(6): 397-406.
- [10] LOU H Y, ZHU S L, WANG F H. Rehealing ability of oxide scales formed on microcrystalline K38G coatings[J]. *Oxidation of Metals*, 1995, 43(3-4): 317-328.
- [11] WANG F H. The effect of nanocrystallization on the selective oxidation and adhesion of Al_2O_3 scales[J]. *Oxidation of Metals*, 1997, 48(3): 215-224.
- [12] WANG F H, GENG S J, ZHU S L. Corrosion behavior of a sputtered K38G nanocrystalline coating with a solid NaCl deposit in wet oxygen at 600 to 700 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 2002, 58(1-2): 185-195.
- [13] WANG J L, CHEN M H, ZHU S L, et al. Ta effect on oxidation of a nickel-based single-crystal superalloy and its sputtered nanocrystalline coating at 900-1 100 °C[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 345(9): 194-203.
- [14] WANG J L, CHEN M H, YANG L L, et al. Comparative study of oxidation and interdiffusion behavior of AIP NiCrAlY and sputtered nanocrystalline coatings on a nickel-based single-crystal superalloy[J]. *Corrosion Science*, 2015, 98(7): 530-540.

[15] LOU H Y, WANG F H, XIA B J, et al. High-temperature oxidation resistance of sputtered micro-grain superalloy K38G[J]. Oxidation of Metals, 1992, 38(3-4): 299-307.

[16] LOU H Y, WANG F H, ZHU S L, et al. Oxide formation of K38G superalloy and its sputtered micrograined coating[J]. Surface & Coatings Technology, 1994, 63(1-2): 105-114.

[17] GENG S J, WANG F H, ZHU S L. High-temperature oxidation behavior of sputtered IN738 nanocrystalline coating[J]. Oxidation of Metals, 2002, 57(3-4): 231-243.

[18] WANG F H, YOUNG D J. Effect of nanocrystallization on the corrosion resistance of K38G superalloy in CO+CO₂ atmospheres[J]. Oxidation of Metals, 1997, 48(5-6): 497-509.

[19] NIU J M, WANG W, WANG F H. The scaling behavior of sputtered Ni₃Al coatings with and without Pt modification[J]. Corrosion Science, 2012, 58(5): 115-120.

[20] WANG X Y, XIN L, WANG F H, et al. Influence of sputtered nanocrystalline coating on oxidation and hot corrosion of a nickel-based superalloy M951[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(9): 867-877.

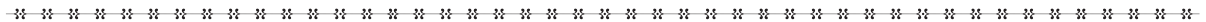
[21] HAN G M, LI J G, TAO J, et al. High cycle fatigue behavior of a nickel-based single crystal superalloy DD98M at 900 °C [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(2): 170-175.

[22] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S, et al. Introduction to the high-temperature oxidation of metals[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010.

[23] HOSSAIN M K, SAUNDERS S R J. Microstructural study of influence of NaCl vapor on oxidation of a Ni-Cr-Al alloy at 850 °C [J]. Oxidation of Metals, 1978, 12(1): 1-22.

[24] DEB D, IYER S R, RADHAKRISHNAN V M. A comparative study of oxidation and hot corrosion of a cast nickel base superalloy in different corrosive environments[J]. Materials Letters, 1996, 29(1-3): 19-23.

(责任编辑: 黄艳斐)



• 本刊讯 •

《中国表面工程》文章入选第二届中国科协优秀科技论文遴选计划

2017 年 8 月, 受中国科协委托, 中国机械工程学会作为牵头单位承担制造业与材料集群第二届中国科协优秀科技论文遴选推介活动。本次论文遴选工作严格执行中国科协制定的论文遴选原则和评审标准, 经过专家推荐、网上评审和评审专家委员会终审, 评选出 10 篇年度论文, 其中综述类论文 1 篇, 基础研究论文 2 篇, 应用研究论文 7 篇。《中国表面工程》发表于 2013 年第 1 期的《WC 颗粒对激光熔覆 FeCoCrNiCu 高熵合金涂层组织与硬度的影响》一文入选。这是自 2016 年中国科协优秀科技论文遴选计划开展以来, 本刊入选的第 2 篇文章。

中国科协优秀科技论文遴选计划秉持统筹安排、分类实施, 价值导向、综合评价, 公平推荐、公正遴选, 激励创新、示范引导的原则, 对基础研究、应用研究和综述类论文进行评选。遴选文章为: 自遴选年起前 4 年间, 发表在正式出版的具有国内统一刊号 (CN) 的中国科技期刊上的优秀论文 (不包括在增刊上发表的论文, 且同一论文不重复获奖)。为鼓励和激励获奖者, 中国科协将向优秀论文作者颁发证书, 并向每篇论文提供 1 万元奖补经费。

《中国表面工程》入选第一、二届中国科协优秀论文如下:

[1] 王仁智. 金属材料的喷丸强化原理及其强化机理综述[J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 1-9.

WANG R Z. Overview on the shot peening principle and its strengshening mechanisms for metallic materials[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(6): 1-9.

[2] 黄祖凤, 张冲, 唐群华, 等. WC颗粒对激光熔覆FeCoCrNiCu高熵合金涂层组织与硬度的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 13-19.

HUANG Z F, ZHANG C, TANG Q H, et al. Effects of WC particles on the microstructure and hardness of FeCoCr-NiCu high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(1): 13-19.

(本刊编辑部 供稿)