

铈对 CoNiCrAlY 涂层合金抗热腐蚀性能的影响

陈林聪, 张弛, 杨志刚

(清华大学, 北京 100084)

摘要: 对一种掺 3%~5%(质量分数, 下同)铈(Re)的 CoNiCrAlY 燃气轮机用高温涂层合金在 1000 °C 进行热腐蚀实验, 利用 X 射线衍射、SEM 和 EDS 分析其热腐蚀行为。结果表明, 无论掺杂 Re 与否, 涂层合金均产生内氧化现象; 与不掺杂 Re 的合金相比, CoNiCrAlY 合金中 Re 的加入能够减小贫 Al 区的厚度, 稳定 α -Cr(Re)相, 有利于 Cr₂O₃ 氧化膜的形成, 进而阻挡了熔融的 Na₂SO₄ 与基体的接触, 防止熔盐对基体的热腐蚀。

关键词: 铈; CoNiCrAlY 合金; 高温热腐蚀; 内氧化

中图分类号: TG146.4⁺18; TG146.1⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0243-06

对于目前燃气轮机中使用的 Ni 基高温合金材料的热构件, 普遍使用涂敷涂层来减缓高温环境下的氧化和热腐蚀。在目前使用的涂层中, MCrAlY(M=Co、Ni 或两者同时存在)涂层由于具备良好的抗氧化和热腐蚀性能, 既可以单独作为涂层使用, 又可用在更高温度下使用的热障涂层(thermal barrier coating, TBC)的粘结层。因此, 它的氧化和热腐蚀失效影响着基体材料的服役寿命。近年来, 通过掺杂活性元素而达到改善涂层抗氧化和热腐蚀性能目的成为该领域的研究热点之一。已有的研究表明^[1], 元素 Hf 的加入能提高 MCrAlY 涂层的抗热腐蚀性能。

N. Czech 和 W. Beele 等人对掺杂元素 Re 的影响作了进一步研究, 认为掺杂稀有金属 Re 能够提高高温合金的抗氧化性能^[2,3]。元素 Re 的加入量很少, 主要通过影响 Al₂O₃ 或 Cr₂O₃ 膜的生成来影响抗氧化和抗腐蚀性能。热腐蚀过程存在氧化膜的溶解与破坏, 掺 Re 对 MCrAlY 涂层抗热腐蚀性能的研究鲜见报道。本实验中, 选用商业涂层粉末 CoNiCrAlY 作为合金基体, 通过掺入 Re, 研究该合金的高温热腐蚀行为。

1 实验

为了比较 Re 的影响, 实验选取一种商业用 MCrAlY 喷涂粉(Co-32Ni-21Cr-8Al-0.6Y)作为材料, 掺入一定量的 Re 组成两种不同成分的合金粉末, 其成分见表 1。CoNiCrAlY(Re)涂层合金采用在 1000 °C 先氧化, 后热腐蚀的实验顺序进行, 以观察熔盐对氧化层的腐蚀作用。

表 1 CoNiCrAlY(Re)合金粉末的成分

Table 1 Nominal composition of CoNiCrAlY(Re) powder (wt%)

	Co	Ni	Cr	Al	Y	Re
Alloy-A	Balance	32	21	8	0.6	—
Alloy-B		32	21	10	0.3	3~5

在 200 MPa 的径向压力下将合金粉末模压成圆柱块体, 经真空电弧熔炼后切成 $\Phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的薄圆片, 质量约 500 mg。用 1200#砂纸机械磨平后在丙酮和去离子水中超声清洗, 最后将合金试样置于 1000 °C 空气炉中分别等温氧化 20, 60, 100 h。

在密封真空石英玻璃管中, 利用固态 Na₂SO₄ 包埋已经氧化过的样品, 加热至 1000 °C 使 Na₂SO₄(熔点 884 °C)熔融而腐蚀合金样品。每个样品的热腐蚀时间与之前该样品的氧化时间相同, 也分别为 20, 60, 100 h。

利用 X 射线衍射(XRD, $\lambda_{\text{Cu}}=0.1540 \text{ nm}$)做涂层合金氧化和热腐蚀后表面的物相分析, 通过扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析不同时刻合金截面的氧化层形貌、相组成和分布、合金元素的分布状态。

2 结果和分析

2.1 氧化膜的组成

本实验观察在氧化膜已经存在的情况下的热腐蚀现象, 因此前期氧化膜的形成是重要的基础。

图 1a, 1b 分别为两种涂层合金表面氧化产物的 XRD 图谱。可以发现, 在各个时间氧化后的样品无论

收稿日期: 2009-08-24

基金项目: 清华大学骨干人才支持计划; 教育部留学中心留学回国基金

作者简介: 陈林聪, 男, 1985 年生, 硕士生, 清华大学材料科学与工程系先进材料实验室, 北京 100084; 通讯作者: 张弛, 副教授, 电话: 010-62797603, E-mail: chizhang@mail.tsinghua.edu.cn

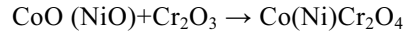
掺杂 Re 与否, 涂层合金表面均发生选择性氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 还有少量的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。根据文献[4]报道, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的存在是合金早期氧化时生成的亚稳相, 随着氧化时间的增长, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相将发生相转变成为刚玉结构的稳态 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。实验中并没有观察到 Y_2O_3 的存在, 这可能与 Y 的含量低且生成的 Y_2O_3 在合金和氧化层的界面处分布较分散有关。

2.2 CoNiCrAlY(Re)合金的热腐蚀行为

合金 A 和合金 B 在热腐蚀 20 h 后的 XRD 物相分析(图 2a)结果表明, 两者生成的腐蚀产物均为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 不存在非稳态的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。而在氧化条件下两种合金在 20 h 时的 XRD 图(图 1)则明显存在 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。这说明, 在热腐蚀条件下, 氧化初期生成的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被腐蚀而消失, 氧化膜已经遭到破坏。与 20 h 的腐蚀情况相同, 两种合金在 60 h(图 2b)时候产生的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰位对应的并不是氧化后其表面生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜, 同样也是热腐蚀形成的产物, 更长腐蚀时间下早期氧化生成的氧化膜均已被破坏。

掺杂 Re 的合金 B 在 20 h 时主要的腐蚀产物为 Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的峰位并不明显。不掺杂 Re 的合金 A 则生成以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主的腐蚀产物。随着腐蚀时间的

延长, 60 h 后两种合金的腐蚀产物趋向于一致。此时合金中除 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Cr-O(结构不确定)外, 还存在 CoCr_2O_4 、 Cr_2NiO_4 等尖晶石相。这表明随着热腐蚀时间的增长, Al、Cr 元素的大量消耗, 合金基体中的 Co、Ni 等元素将快速扩散进氧化层, 与氧离子反应生成 NiO 和 CoO, 通过和表层的 Cr_2O_3 高温固态反应生成尖晶石结构, 产生“化学失稳”现象[5]。



为验证 XRD 分析结果, SEM 分析随着腐蚀时间的不同, 氧化层截面形貌的变化。图 3a、3b 分别是合金 A 和合金 B 在 1000 °C 热腐蚀 100 h 的截面 SEM 照片。两种合金都具有类似的截面形貌。对于掺杂 Re 的合金 B, I 层为经高温腐蚀后冷却并覆盖在样品表面的 Na_2SO_4 盐膜。EDS 点分析表明(图 4), 该层的元素组成包括 O、Na、Al、Si。Si 元素来源于石英玻璃中的 SiO_2 被 Na_2SO_4 腐蚀而进入盐膜。Al 的存在说明热腐蚀实验之前氧化生成的 Al_2O_3 氧化膜在腐蚀进行到一定时间后将被破坏而溶解进入熔盐中, 这也是早期腐蚀样品 XRD 图谱中不存在氧化得到的非稳态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的原因。

II 层的主要腐蚀产物为 Cr_2O_3 。图 3 中 P1 的 EDS 点分析数据也显示(表 2), 该层中除了含有很高的 Cr 和

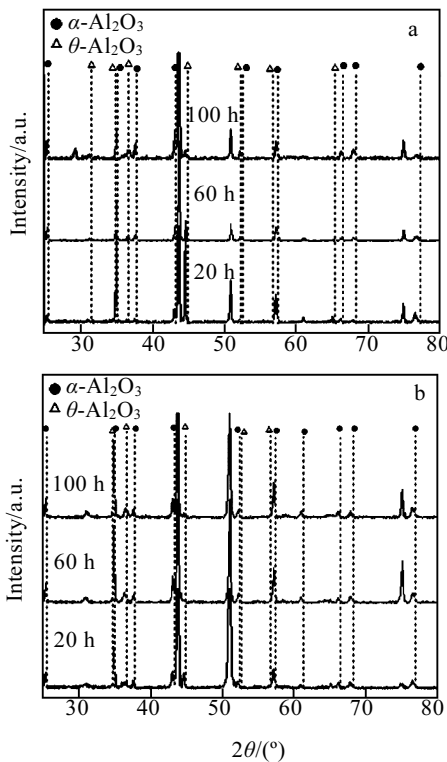


图 1 CoNiCrAlY(Re)合金 1000 °C 氧化的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CoNiCrAlY(Re) alloy after oxidation at 1000 °C: (a) alloy-A and (b) alloy-B

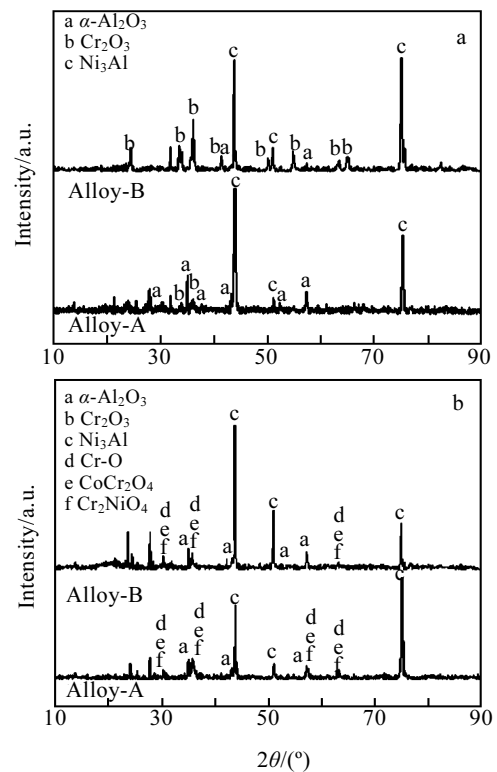


图 2 CoNiCrAlY(Re)合金 1000 °C 热腐蚀的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of CoNiCrAlY(Re) alloy after hot corrosion at 1000 °C: (a) 20 h and (b) 60 h

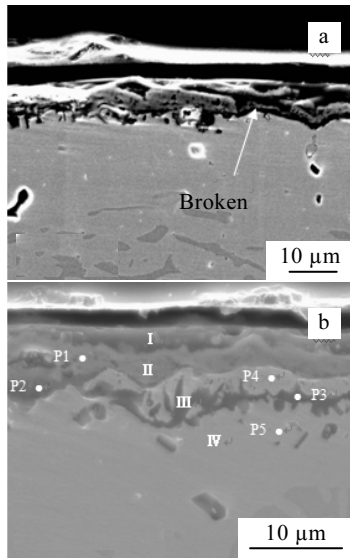


图 3 CoNiCrAlY(Re)合金 1000 °C 热腐蚀 100 h 的截面 SEM 照片
 Fig.3 Cross-sectional image of CoNiCrAlY(Re) alloy after hot corrosion for 100 h at 1000 °C alloy-A (a) and alloy-B (b)

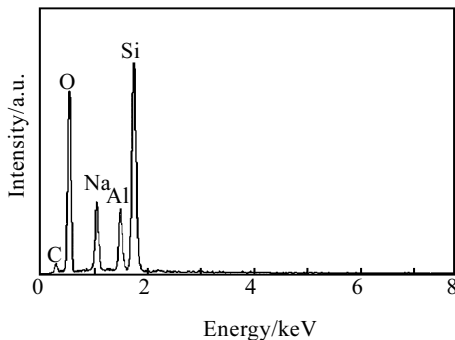


图 4 盐膜的 EDS 元素成分分析
 Fig.4 EDS analysis of molten-salt film test by EDS

O 元素外，还存在少量的 Ni、Co。这些元素所形成的氧化物与 Cr₂O₃ 反应生成尖晶石相已经被 XRD 峰位所证实。

III 层的腐蚀产物经表 2 中 P3 的 EDS 数据判断可以确定是 Al₂O₃。在这一层中还存在离散破碎的块状基体。很明显，Al₂O₃ 的形成是内氧化的结果，内氧化带呈波浪状向基体内部延伸，基体在其形成过程中被逐渐分离成“孤岛”。从 XRD 的结果分析，内氧化形成的 Al₂O₃ 带是稳定的 α-Al₂O₃，与氧化早期会生成 θ-Al₂O₃ 不同，两者的产生机制存在差异^[6]。

IV 层为合金基体层，对于掺杂 Re 的合金 B，不同时间热腐蚀均存在一个普遍的现象：Al₂O₃ 内氧化带中与 Cr₂O₃ 结合的块状基体 Re 的含量比基体层中高 1.5%~2%。

表 2 合金 B 100 h 热腐蚀截面各层元素含量

Table 2 Element composition of each layer of Alloy-B after hot corrosion for 100 h (ω/%)

Point	Co	Ni	Cr	Al	O	Re
P1	1.17	1.11	72.63	----	25.09	----
P2	20.21	18.57	16.27	18.02	26.93	----
P3	6.63	3.39	5.12	43.16	40.83	0.88
P4	47.86	25.86	19.43	----	1.79	5.05
P5	40.17	29.06	25.38	1.88	----	3.51

根据 J.A. Goebel、F.S. Pettit 等人^[7]提出的酸碱溶解模型，在 1000 °C 时，Na₂SO₄ 存在如下的分解平衡：

$$Na_2SO_4 = Na_2O + SO_3 \quad (1)$$

$$SO_3 = SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (2)$$

分解后产生的 Na₂O 使熔盐的碱度升高，由于是在真空环境下实验，SO₃ 的分压很小，氧化膜发生碱性溶解：

$$Al_2O_3 + O^{2-} = 2AlO_2^- \quad (3)$$

真空管的材料为 SiO₂ 石英玻璃，SiO₂ 呈酸性，同样也会与 Na₂O 反应而进入盐膜：

$$SiO_2 + O^{2-} = SiO_3^{2-} \quad (4)$$

最终在冷却下来的盐膜中可以检测到 Si、Al 的存在，这和图 4 的 EDS 分析结果是相符合的。

图 5 为热腐蚀过程示意图。可见，样品在热腐蚀之前已经氧化生成 Al₂O₃ 氧化膜，必将造成合金/氧化物界面附近贫 Al。Al₂O₃ 氧化膜受到熔融 Na₂SO₄ 腐蚀的早期，Al 从 β 相(富 Al 相)向外扩散被 Na₂SO₄ 分解生成的氧原子氧化而补充破坏的氧化膜，同时又将会被溶解。当 Al 含量低至生成 Al₂O₃ 所需的临界含量后，基体中高的 Cr 含量将使得 Cr 优先被氧化生成

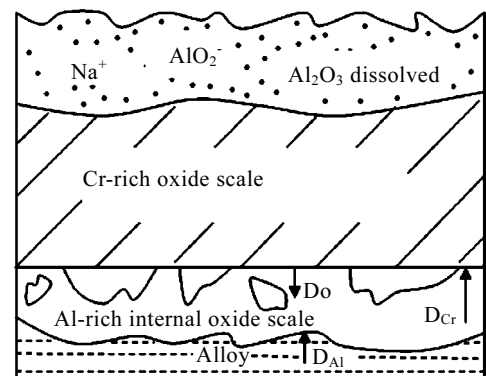


图 5 热腐蚀过程示意图
 Fig.5 Scheme of hot corrosion behavior

Cr₂O₃。Al 和扩散进入基体的氧原子反应发生内氧化。从而在外层的 Cr₂O₃ 氧化膜下形成一条“波浪”状的向基体深处推进的内氧化带。

XRD 的分析结果表明,内氧化生成的是 α-Al₂O₃,与单纯氧化早期生成 θ-Al₂O₃ 不同。氧化初期 Al 含量充足,主要是 Al 离子向外扩散生成氧化膜;内氧化则主要是 O 元素的内扩散引起的,两种氧化产物的形成机制不同,生成的 Al₂O₃ 也存在两种相结构。这个现象和上面扩散机制论述的结合支持了文献中的一些结论:α-Al₂O₃ 主要是通过氧离子向内扩散形成,而 θ-Al₂O₃ 主要是通过铝离子向外扩散形成^[6]。

在图 3a、3b 中,两种合金外层均存在 Cr₂O₃ 氧化膜。张允书^[8]认为,与 Al₂O₃ 氧化膜相比,Cr₂O₃ 在熔融的 Na₂SO₄ 中稳定性更好,抗热腐蚀性能优于 Al₂O₃,生成的 Cr₂O₃ 膜有效地起到阻挡 Na₂SO₄ 直接接触合金基体的作用。

2.3 掺杂 Re 的影响

图 6 是掺杂 Re 的合金 B 在腐蚀 20 h 后的截面放大形貌。可以明显地看到在 β 相与基体的界面处存在白色的富 Cr、Re 的 α-Cr(Re)相。EDS 分析表明(图 7)Re 在该相中的含量远大于基体中的含量,约为 45%。不掺杂 Re 的合金 A 样品截面中观察不到 α 相的存在,文献^[3,9]也存在类似的报道。

对于元素 Re 的加入,使得合金 A 与合金 B 主要存在 3 方面的差异:(1)贫铝区(Al-depletion zone)的厚度;(2)α-Cr(Re)相的析出;(3)Cr₂O₃ 膜的完好性。

2.3.1 贫铝区厚度的影响

表 3 列出了合金 A 与合金 B 在不同腐蚀时间贫铝区厚度的测量值。在热腐蚀的早期(20 h),两种合金均会产生贫铝区,但厚度差别不大。随着腐蚀时间的增长,到 100 h 时,合金 A 的贫铝区厚度大约是合金 B 的两倍。可见,与涂层合金氧化行为类似,Re 的加入减小了贫铝区厚度,在热腐蚀过程中影响更为明显。

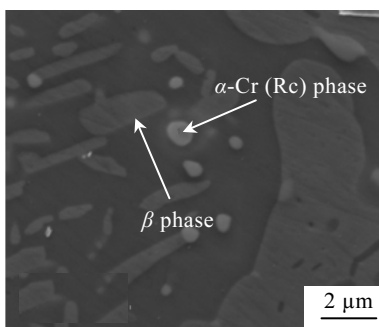


图 6 合金 B 热腐蚀 20 h 的截面形貌

Fig.6 Cross-sectional morphology of alloy-B after hot corrosion for 20 h

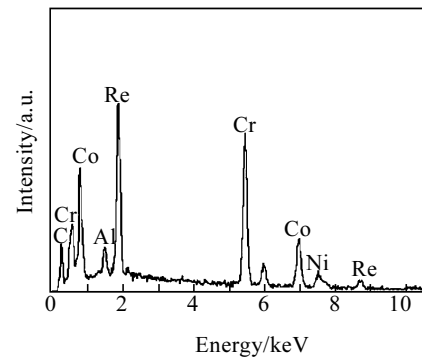


图 7 α-Cr(Re)相 EDS 元素成分分析

Fig.7 EDS analysis of α-Cr(Re) phase

表 3 CoNiCrAlY(Re)不同腐蚀时间贫铝区厚度

Table 3 Thickness of Al-depletion zone of Alloy-A and Alloy-B for different corrosion time

Time/h	Al-depletion zone of alloy-A/μm	Al-depletion zone of alloy-B /μm
20	7	6
60	10	8
100	21	9

Re 对热腐蚀过程中贫铝区厚度的影响,现有文献中未见报道,其机制还没有研究清楚。但是内氧化和贫铝区的存在与单纯氧化时的现象类似,因此 Re 的影响机制可能也与其自身原子低的扩散速率和较大的原子半径有关^[10]。内氧化以氧离子的内扩散为主,合金表层下的 Re 原子会减慢氧离子的扩散速率,进而减慢内氧化的进行,减小贫铝区的厚度。

2.3.2 α-Cr(Re)相的析出

掺杂 Re 的合金 B 存在白色的 α-Cr(Re)相,不掺杂 Re 的合金 A 则观察不到富 Cr 相的存在。文献[3]在研究 NiCrAlY 合金的氧化行为时指出,活性元素 Re 的加入能够起到稳定 α-Cr(富 Cr)相的作用。

热腐蚀实验中伴随着 Al₂O₃ 的溶解破坏和 Cr₂O₃ 氧化膜的形成,α-Cr(Re)相的作用类似于 β 相,其作为 Cr 元素的“储藏池”,为外层 Cr₂O₃ 氧化膜的生成提供所需的 Cr 含量。

图 8、图 9 分别为热腐蚀 20 h 后合金 A、合金 B 中 Cr、Al 元素的面扫描分布图。结合截面 SEM 照片和 EDS 元素分析可知,合金 A 最外层只存在少量不连续的 Cr₂O₃ 氧化膜,主要发生 Al 的内氧化。合金 B 则在最外层很快形成一层较厚且连续的 Cr₂O₃ 氧化膜,阻挡了熔融 Na₂SO₄ 与基体的直接接触。由此可见,α-Cr(Re)相的存在有利于 Cr₂O₃ 的形成。

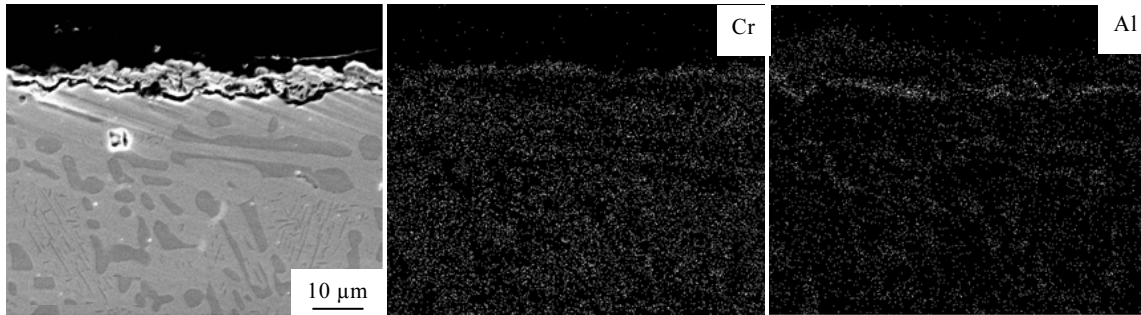


图 8 合金 A 热腐蚀 20 h 截面元素面扫描

Fig.8 X-ray map scanning of section elements for the alloy-A after 20 h hot corrosion

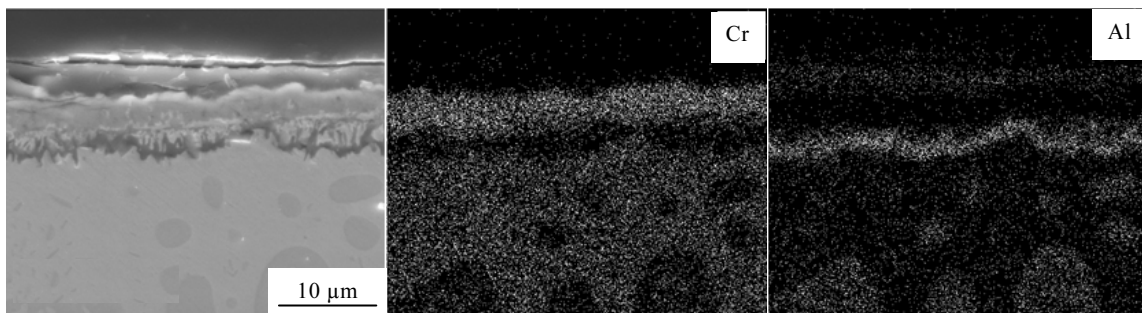


图 9 合金 B 热腐蚀 20 h 截面元素面扫描

Fig.9 X-ray map scanning of section elements for the alloy-B after 20 h hot corrosion

随着 Cr_2O_3 的形成, 合金/氧化物界面表层下方 $\alpha\text{-Cr}(\text{Re})$ 相逐渐向基体相转变, Re 也随之扩散进基体相中, 造成 Cr_2O_3 膜下方的 Re 含量比基体内部略微升高。这与表 2 中 P4、P5 的 EDS 点分析数据相符合。

2.3.3 Cr_2O_3 膜的完好性

对比图 3a、3b 可发现, 合金 B 表面生成的 Cr_2O_3 膜连续、完整, 而合金 A 表面的 Cr_2O_3 膜的完好性较差, 已经出现破损(箭头所指), 氧化膜的不连续使得熔盐能够通过破碎的氧化膜通道与基体接触而加剧腐蚀。

另一方面, 由于 $\alpha\text{-Cr}(\text{Re})$ 相的存在, 合金 B 能够保持生成 Cr_2O_3 氧化膜所需的 Cr 含量, Cr 发生选择性氧化。而合金 A 当 Cr 元素被氧化逐渐大量消耗后, 基体中高含量的 Co、Ni 元素将向 Cr_2O_3 氧化膜扩散氧化生成 CoO 、 NiO , 这些氧化物与 Cr_2O_3 反应生成尖晶石相, 其结果已经被 XRD 物相分析所证实。因此, 如表 4 所示, 即使经过 100 h 腐蚀, 掺杂 Re 的合金 B 中 Cr_2O_3 氧化层中的 Co、Ni 含量仍然很低(表 4), 而 60 h 腐蚀后未掺杂 Re 的合金 A 中 Cr_2O_3 氧化层却含有较多的 Co 元素。

表 4 不同腐蚀时间 Cr_2O_3 氧化膜的元素组成Table 4 Element composition of Cr_2O_3 scale for different hot corrosion time ($\omega/\%$)

Element	O	Cr	Co	Ni
Alloy-A(60 h)	21.63	66.04	10.33	2.01
Alloy-B(100 h)	25.09	72.63	1.17	1.11

3 结 论

1) 热腐蚀过程, 合金掺 Re 能够减小贫铝区的厚度, 并且随着腐蚀时间的增长, Re 的这种效应更加显著。

2) Re 能稳定 $\alpha\text{-Cr}(\text{Re})$ 相, $\alpha\text{-Cr}(\text{Re})$ 相能够维持生成 Cr_2O_3 所需的 Cr 含量, 及时修补损坏的 Cr_2O_3 氧化膜, 避免出现“化学失稳”现象。同时 Cr_2O_3 氧化膜阻挡了 Na_2SO_4 与基体的接触, 防止熔盐对基体的热腐蚀。

参考文献 References

[1] Li Shusuo(李树索), Han Yafang(韩雅芳), Xiao Chengbo(肖程

- 波) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(6): 1451
- [2] Czech N, Schmitz F, Stamm W. *Surface and Coatings Technology*[J], 1995, 76-77: 28
- [3] Beele W, Cech N, Quadackers W J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1997, 94-95: 41
- [4] Ren Xin, Wang Fuhui. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201: 30
- [5] Chen Guofeng, Lou Hanyi. *Materials Science and Engineering*[J] 1999, A271: 360
- [6] An T F, Guan H R *et al. Oxidation of Metals*[J], 2000, 54: 301
- [7] Goebel J A, Pettit F S. *Met Trans*[J], 1970, 1: 1943
- [8] Zhang Yunshu(张允书). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 1989, 9(2): 121
- [9] Toscano J, Gil A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 202: 603
- [10] Luo Yushi(骆宇时), Liu Shizheng(刘世忠), Sun Fengli(孙凤礼) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(8): 55

Influence of Rhenium on Hot Corrosion Resistance of CoNiCrAlY Coating Alloys

Chen Lincong, Zhang Chi, Yang Zhigang
(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effects of 3%-5% rhenium addition (mass fraction, similarly hereinafter) on the high-temperature corrosion resistance of CoNiCrAlY alloys were evaluated at 1000 °C by means of XRD, SEM and EDS. It is shown that there is an internal oxidation whether the rhenium is added to the alloy or not. The addition of rhenium can reduce the thickness of Al-depletion zone, stabilize the α -Cr(Re) phase and benefit the formation of Cr₂O₃ oxide scale which separates the base material from the molten salt and prevents from high-temperature corrosion.

Key words: rhenium; CoNiCrAlY alloy; high-temperature hot corrosion; internal oxidation

Corresponding author: Chen Lincong, Candidate for Master, Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China; Zhang Chi, Associate Professor, Tel: 0086-10-62797603, E-mail: chizhang@mail.tsinghua.edu.cn