钠盐量影响下 DD6 单晶高温合金的 高温热腐蚀规律研究

杨百顺¹,李彪^{1*},王思远¹,张腾²,叶飞³

(1.西北工业大学 航空学院,西安 710072; 2.空军工程大学 航空工程学院,西安 710038; 3.陆装驻株洲地区航空军事代表室,湖南 株洲 412002)

摘要:目的 开展镍基单晶高温合金 DD6 在 950 ℃下的热盐腐蚀试验 (95%Na₂SO₄+5%NaCl),探明涂盐量 和涂盐方式 (周期涂盐和单次涂盐)对 DD6 高温热腐蚀的影响规律和机理。方法 结合扫描电子显微镜、X 射线能量色散谱、X 射线衍射等设备,对不同涂盐量及涂盐方式下 DD6 的表面及横截面形貌进行观察分析, 分析不同涂盐量和涂盐方式下 DD6 的高温热腐蚀机理。结果 DD6 在 950 ℃下主要发生碱性熔融热腐蚀, 同时伴随氧化、硫化和氯化等过程。高温热腐蚀使得 DD6 合金表面生成的保护性氧化膜被熔融态的腐蚀介 质破坏,导致 O、S、CI等外部元素通过氧化膜的缺陷进入 DD6 基体中,在合金的亚表面发生内氧化、内 硫化以及内氯化反应,横截面上出现明显的腐蚀层,其主要由氧化物以及硫化物组成。随着热腐蚀的进行, DD6 表面物质发生了剥蚀,沉积盐量的增加导致剥蚀现象越加严重,合金内部致密的组织结构也被破坏, 横截面上出现了大量孔洞、裂纹等缺陷。在相同涂盐量下,周期涂盐法使得 DD6 的腐蚀程度高于单次涂盐 法。结论 DD6 高温热腐蚀行为与涂盐量及涂盐方式密切相关,相同涂盐方式下,涂盐量越大,DD6 热腐蚀 更加严重。涂盐量一定时,周期涂盐法使得 DD6 的热腐蚀剧烈程度大于单次涂盐法,且 DD6 在上述热腐蚀 条件下均发生剥蚀破坏。

关键词: 镍基单晶高温合金 DD6; 涂盐量; 涂盐法; 热腐蚀; 腐蚀层; 氧化层; 内硫化层
中图分类号: TG172
文献标识码: A
文章编号: 1672-9242(2023)12-0010-10
DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2023.12.002

High Temperature Hot Corrosion of Single Crystal Superalloy DD6 Subject to Varying Amounts of Sodium Salt Deposited

YANG Bai-shun¹, LI Biao^{1*}, WANG Si-yuan¹, ZHANG Teng², YE Fei³

(1. School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. School of Aeronautical Engineering, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China; 3. Zhuzhou Air Force Land Transportation Representative Office, Hunan Zhuzhou 412002, China)

收稿日期: 2023-11-11;修订日期: 2023-12-11

Received: 2023-11-11; Revised: 2023-12-11

基金项目:国家自然科学基金(12072272);重点实验室基金(2022-xxxx-LB-020-04)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (12072272); Science and Technology on Scramjet Laboratory Project of China (2022xxxx-LB-020-04)

引文格式:杨百顺,李彪,王思远,等. 钠盐量影响下 DD6 单晶高温合金的高温热腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程,2023,20(12):10-19.

YANG Bai-shun, LI Biao, WANG Si-yuan, et al. High Temperature Hot Corrosion of Single Crystal Superalloy DD6 Subject to Varying Amounts of Sodium Salt Deposited[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(12): 10-19.

^{*}通信作者(Corresponding author)

ABSTRACT: This study delves into the high-temperature hot corrosion behavior of the Ni-based single-crystal superalloy DD6, employing a hot salt corrosion test (95wt.%Na₂SO₄+5wt.%NaCl) conducted at 950 °C. The effects of deposition manner, i.e., periodic deposition and single deposition, and salt amount on the corrosion mechanisms were studied. The experimental results revealed that the superalloy undergoes alkaline molten hot corrosionat the elevated temperature of 950 °C. The protective surface oxide film was found to deteriorate to corrosion, resulting in internal oxidation, internal sulfidation, and internal chlorination in the subsurface of the superalloy. Notably, a discernible corrosion layer, primarily composed of oxides and chlorides, was observed. As the hot corrosion progresses, the surface substance of the superalloy experienced spallation, with a more substantial deposition of salt leading to more severe spallation. The severity of high-temperature hot corrosion is intricately linked to both the amount and manner of salt deposition exacerbated the hot corrosion when contrasted with the single deposition manner. The consequential surface spallation resulting from hot corrosion has the potential to significantly compromise the structural integrity of the single-crystal superalloy.

KEY WORDS: Nickel-based single crystal superalloy DD6; salt deposition amount; salt deposition manner; hot corrosion; corrosion layer; oxide layer; internal sulfide layer

由于镍基单晶高温合金具有优异的高温强度、抗 蠕变、抗疲劳、抗氧化以及耐热腐蚀等性能,被广泛用 于航空发动机涡轮叶片、燃烧室等关键热端部件^[1-5]。 当航空发动机在舰载、岛礁、近海面等海洋环境下服 役时,进气口吸入的 NaCl 在经过燃烧室时会发生高 温熔融,进而在燃气焰流的作用下可能黏附沉积在热 端部件表面,使其发生高温热腐蚀,显著破坏热端部 件的结构完整性,缩短其服役寿命。

近年来的研究发现^[9-10],镍基单晶高温合金的高 温热腐蚀是由于熔融 NaCl 在合金表面发生热化学反 应,破坏合金表面致密的氧化膜,使得 Cl 元素可扩 散进入合金内部,与合金内的 Al、Cr、Ni 等金属元 素反应,生成易挥发的氯化物,从而使合金组织结构 遭到热腐蚀破坏。不仅如此,航空煤油中的含硫杂质 在燃烧后生成 SO₂/SO₃,在高温条件下会与 NaCl 反 应生成 Na₂SO₄,进一步加速了高温热腐蚀进程^[11-12]。 Steward 等^[13-15]报道热腐蚀作用诱发了涡轮叶片提前 断裂,使得涡轮叶片的使用寿命远低于设计值。因此, 探明镍基单晶高温合金的高温热腐蚀行为和机理,对高 温合金构件的热腐蚀防护、服役寿命评定等至关重要。

一般地,根据构件服役环境温度的不同,可将热腐 蚀分为高温热腐蚀(I类)与低温热腐蚀(II类)^[10,16]。 其中,Ⅱ类热腐蚀常发生在涡轮盘或叶片的叶根部 位,温度介于 650~800 ℃(低于混合盐的熔点),合 金表面生成的熔融共晶化合物溶解导致大量蚀坑产 生。与Ⅱ类热腐蚀不同,Ⅰ类热腐蚀常发生在涡轮叶 片叶尖处,温度在 850~950 ℃(高于混合盐的熔点), 混合盐在合金表面变为熔融状态。由于 Na₂SO₄具有较 高的热稳定性,成为了Ⅰ类热腐蚀中的主要腐蚀介质。

高温热腐蚀的主要腐蚀机理包括先硫化后氧化、碱性助熔和合金诱导助熔,其典型特征为合金表面氧化 层的持续剥落,进而导致合金结构的彻底破坏^[11]。已 有大量学者对合金的高温热腐蚀现象及机理开展了 研究, Roach 等^[17]分析了一台 250-C47B 发动机涡轮 叶片的断后形貌,在叶片靠近前缘的部位观察到了高 温腐蚀层,对该腐蚀层截面组成物质进行分析发现, 最外层为富 Ni 氧化层,中间层为富 Cr/Al 氧化层, 最里层与合金基体相连的是富 Cr 硫化层。Kumawat 等^[12]发现,高温热腐蚀过程分为腐蚀孕育和扩展 2 个阶段。在前一阶段,合金表面生成的 Al、Cr 氧化 物抑制了热腐蚀的进行, 使得热腐蚀速率较低; 在后 一阶段,熔盐导致合金表面保护性的氧化膜开裂熔 解,进而加快了腐蚀速率。Li 等^[3]开展了高温合金 Inconel 在熔融"Na₂SO₄+V₂O₅"环境中的热腐蚀特性 研究,结果表明,在热腐蚀初期,合金表面生成了 Cr_2O_3 与 NiO,随着热腐蚀反应的进行,V 与 S 元素 扩散进入合金基底中,生成了疏松的 Ni₃V₂O₈ 和 CrVO₄以及多种硫化物,促进了晶间腐蚀的进行,最 终导致了高温合金的热腐蚀破坏。上述学者对多种高 温合金的热腐蚀现象进行了较为详细的分析,并总结 了高温条件下合金典型的热腐蚀规律以及机理,合理 地解释了合金的高温热腐蚀破坏过程,提出了热腐蚀 导致合金力学性能下降的机理,包括助熔、硫化-氧 化和硫化物下切等,而缺少对单晶高温合金 DD6 在 不同涂盐量及涂盐方式等变化条件下的高温热腐蚀 规律研究。

在实际服役过程中,发动机可能面临在海洋环境 中持续使用、海洋-内陆调转使用等工况,在维护保 养过程中的清洗方法、清洗频率、清洗制度以及服役 地区腐蚀介质浓度等区别,可能导致高温合金部件表 面的盐量沉积速率不同,并存在"沉积-清洗"循环 的周期热盐腐蚀、沉积盐持续作用等腐蚀环境。这些 使用环境的差别可能导致高温合金产生不同的腐蚀 行为与规律,进而对热端部件寿命评定结果的可靠度 产生影响。当前研究大多只针对"海洋环境中持续使 用"工况下的腐蚀机理,对2种工况下的腐蚀行为及 规律研究较少。

为此,本文开展了 950 ℃不同涂盐量下单晶高温 合金 DD6 的高温热盐腐蚀试验,对比了周期涂盐和 单次涂盐对腐蚀行为的影响规律,获得了不同涂盐量 和涂盐方式下的热腐蚀动力学结果。结合材料表征手 段,分析了不同涂盐量及涂盐方式对 DD6 热腐蚀行 为的影响,探明了 DD6 的高温热腐蚀特性及热腐蚀 规律,总结了 950 ℃下 DD6 的高温热腐蚀机理模型, 为开展热盐腐蚀影响下高温合金部件的结构完整性 评定奠定基础。

1 试验

1.1 材料

试验所用材料为国产第二代镍基单晶高温合金 DD6,其横截面微观形貌如图1所示。合金内部结构 致密,有大量强化相γ′析出,通过X射线能量色散谱 (X-ray Energy Dispersive Spectrocopy, EDS)确定其 主要化学成分,如表1所示。合金样品被切割成为长 15 mm、宽7 mm、厚2 mm 的矩形片,表面通过SiC 砂纸打磨光滑(粗糙度 $Ra=0.3 \mu$ m),并利用酒精超 声清洗15 min,去除其表面的油污,晾干之后采用精 度为 0.1 mg 的电子分析天平称量每个试片的初始质 量。结合 HB-20401—2016《涂盐热腐蚀试验方法》, 确定腐蚀盐的成分为95%Na₂SO₄+5%NaCl,其中所用 Na₂SO₄与 NaCl 的纯度均为99.9%,通过热重法测得 其熔点约为800℃,如图2 所示。

1.2 方法

通过雾化器将配制的混合盐溶液均匀地喷洒在 试片表面,样品烘干后,保证盐的沉积量分别为3、 1、0.5、0.2 mg/cm²,之后将试片依次置于马弗炉中 进行950℃条件下的热腐蚀试验。为了获得腐蚀演化 规律,试验过程采用中途取样法,即以保温20h为1 个周期,共进行5个周期。其中,在周期涂盐试验中, 每个周期结束后,将所有试片取出,置于沸水中通过 超声清洗去除其表面的剩余盐以及沉积的热腐蚀产 物,晾干后,称量每个试片的质量,计算该热腐蚀周 期内试片的质量损失值。之后将其中的一个试片作为 取样试片保存,剩余试片按照首次涂盐的步骤补盐, 置于高温炉中开展后续的热腐蚀试验。单次涂盐试验 只在首次加热前涂盐,中间每隔20h取出其中的1 个试片,剩余试片保持原状,在高温炉中开展下1周 期的热腐蚀试验。为了研究高温氧化对 DD6 热腐蚀



图 1 单晶高温合金 DD6 横截面 SEM 形貌 Fig.1 Cross-sectional SEM image of single-crystal superalloyDD6



Fig.2 Change of remaining mass of salt mixture with temperature

行为的影响,另开展了1组高温氧化试验作为对比, 按照相同的温度和取样周期开展 DD6 试片的氧化试验,每个取样周期结束后清洗称量。

上述取样试验中,将各周期对应的试片密封保存,防止二次氧化和污染。通过扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、X射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD)以及EDS等对试片表面 及截面的腐蚀形貌、产物组成进行分析。

2 结果与分析

2.1 腐蚀动力学曲线

采用失重法绘制 DD6 的腐蚀动力学曲线以及氧 化动力学曲线,并分别对比 2 种涂盐法和不同涂盐量 的影响,结果如图 3 所示。图 3a 表明,周期涂盐试 验中,试片在不同涂盐量下的质量损失值与热腐蚀时

表 1 单晶高温合金 DD6 主要化学成分(质量分数,%)

| Tab. I Nominal chemical composition of NI-based single-crystal superalloy DD6 (mass fraction, %) | | | | | | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|---------|-----------|
| Cr | Ni | Co | Мо | Al | Ti | Nb | W | Та | Others |
| 3.8~4.8 | Balance | 8.5~9.5 | 1.5~2.5 | 5.2~6.2 | ≤0.10 | 0~1.2 | 7.0~9.0 | 6.0~8.5 | 33.1~41.8 |

长均满足指数关系。在开始时刻,试片的质量损失速 率较小,随着热腐蚀时长的增加,试片质量损失速率 明显提高,且涂盐量越大,质量损失速率越高。图 3b 表明,单次涂盐试验中,DD6 试片在不同涂盐量 下的质量损失趋势整体展现出先缓慢增长、后快速增 大、然后逐渐趋于平缓的特征,且试片质量损失值随 着涂盐量的增加而增加。图 3c 则表明,在该温度下 的开始阶段,DD6 试片氧化质量增加现象较为明显, 之后质量增加速率逐渐减小。 上述腐蚀及氧化动力学结果表明,腐蚀生成的产物层对 DD6 基体不具有保护作用,腐蚀介质不断进入 DD6 内部,并对其组织结构产生破坏,且由于周期涂盐的方式增加了每个热腐蚀周期开始时刻腐蚀介质的量,对 DD6 的热腐蚀破坏现象更加明显。相比之下,氧化动力学曲线呈抛物线特征,表明氧化形成的氧化膜可一定程度阻挡氧化的发生,氧化膜越厚,阻挡效果越好,从而对 DD6 基体的组织结构产生保护作用。



图 3 DD6 腐蚀和氧化动力学试验结果

Fig.3 Corrosion and oxidation kinetics of DD6: a) periodic salt-deposited hot corrosion kinetics curve of DD6; b) single salt-deposited hot corrosion kinetics curve of DD6; c) oxidation kinetics curve of DD6

2.2 合金腐蚀表面形貌分析

在 2 类涂盐热腐蚀试验中,DD6 试片在不同取样 周期下均发生了不同程度的剥蚀,腐蚀程度较为严 重。以 2 个试验中涂盐量均为 0.2 mg/cm²的 DD6 试 片例,当热腐蚀时长分别为 40、80 h 时,周期涂盐 试验与单次涂盐试验中,DD6 表面腐蚀形貌分别如图 4 和图 5 所示。在周期涂盐试验中,位置 1 处为未剥 落区,位置 2 处为轻微剥落区,而位置 3 处为完全剥 落区。当热腐蚀时长增长至 80 h 时,DD6 表面整体 发生了剥落,最外层的物质只有极少一部分仍留存于 其表面。

与周期涂盐试验不同,单次涂盐试验试验中,

DD6表面物质发生局部剥落,表面致密结构只受到轻微破坏。当热腐蚀时长增长至80h时,与40h下相比,DD6表面形貌未发生明显变化,只是剥落物质的区域变大。结合2个试验下的腐蚀动力学曲线可得,在40~80h热腐蚀周期内,周期涂盐试验中合金的热腐蚀破坏程度远远大于单次涂盐试验。

2.3 合金腐蚀层物相分析

当热腐蚀时长为 40、80 h 时,周期涂盐试验与 单次涂盐试验中,涂盐量均为 0.2 mg/cm² 的 DD6 表 面腐蚀层的 XRD 图谱如图 6 所示。2 种试验条件下, DD6 表面腐蚀产物主要为 NiO 与 TiO₂,同时还有少 量 CrS(周期涂盐试验)与 Al₂S₃(单次涂盐试验)。













这表明在热腐蚀过程中,DD6最外层腐蚀产物主要由 金属氧化物与硫化物组成。由于腐蚀层较厚,未检测 到基体的物相。

2.4 合金横截面形貌分析

在同一个试验中,由于各个涂盐量下 DD6 横截面 的腐蚀形貌整体较为相似,因此以 DD6 在 0.2 mg/cm² 涂盐量下的横截面腐蚀形貌为例进行分析。周期涂盐 试验中,热腐蚀 40、80 h 后,DD6 横截面微观形貌 及对应的元素面分布分别如图 7 和图 8 所示,单次涂 盐试验中的结果如图 9 和图 10 所示。

在周期涂盐试验中,当热腐蚀时长为 40 h 时, DD6 横截面出现了明显的腐蚀层,结合横截面元素分 布图与 XRD 扫描结果,可将腐蚀层分为第 I 层(氧 化层)与第 II 层(硫化层)。其中第 I 层主要为 Ni、 Al、Cr、W 的氧化物, Al₂O₃在第 I 层上呈不连续的 网状分布, NiO 主要集中在第 I 层上靠近腐蚀表面的 位置, Cr₂O₃与WO₃在该层均匀分布,同时该层有少量孔洞产生。第II层为内硫化层,该层上硫化物主要为CrS,同时有少量MoS₂生成。

当热腐蚀时长增长至 80 h 时,腐蚀层形貌更加 均匀,腐蚀层厚度明显增加,在原有两层结构之间形 成了致密的 Al₂O₃层。第 I 层的组成物质除了与 40 h 下相同的多种氧化物外,还出现了部分 MoS₂,同时 WO₃的含量提高,且该层上出现了明显的裂纹,孔洞 的尺寸增大、数量变多,即随着热腐蚀时间的增加, 氧化层的破坏程度加剧。在每个热腐蚀周期结束后, DD6 合金表面均会出现片状的剥落物,其主要为 NiO、 TiO₂、Al₂O₃及 Cr₂O₃组成的氧化物。随着热腐蚀的 进行,裂纹萌生加剧,使得近 DD6 表面第 I 层上的 氧化物发生了一定程度的剥落。第Ⅲ层上并没有明显 的孔洞出现,这是因为致密的 Al₂O₃层有效地保护了 DD6 内部的组织结构,极大程度上抑制了腐蚀介质中 S 元素扩散进入 DD6 横截面上更深位置处。





b 元素面分布图

图 7 周期涂盐试验中热腐蚀 40 h 后横截面形貌及元素面分布图 Fig.7 (a) Cross-sectional morphology and (b) corresponding elemental maps of DD6 after 40 h of hot corrosion in periodic salt-deposited test



a 横截面形貌

b 元素面分布图







Fig.9 (a) Cross-sectional morphology and (b) corresponding elemental maps ofDD6 after 40 h of hot corrosion in single salt-deposited test



a 横截面形貌

b 元素面分布图

图 10 单次涂盐试验中热腐蚀 80 h 后横截面形貌及元素面分布图 Fig.10 (a) Cross-sectional morphology and (b) corresponding elemental maps ofDD6 after 80 h of hot corrosion in single salt-deposited test

在单次涂盐试验中,DD6 横截面的腐蚀层也十分 明显,仍记为第 I 层与第 II 层,如图 9a 及 10a 所示。 其中,第 I 层的物质种类与周期涂盐试验中对应热腐 蚀时长下基本一致,但周期涂盐下腐蚀层的孔洞尺寸 更大。第 II 层中硫化物的生成量很小,这是因为在单 次涂盐试验中,第 I 层上生成了连续致密的 Al₂O₃膜, 有效地抑制了外部腐蚀介质通过第 I 层而进入到 DD6 合金横截面更深位置处。随着热腐蚀反应的进 行,DD6 合金横截面腐蚀层形貌的变化较小,厚度轻 微增长,表明该时间段内热腐蚀反应较弱,DD6 结构 破坏程度基本保持不变。综上所述,周期涂盐法对 DD6 的腐蚀破坏更加严重。

3 讨论

结合试验表征结果可知,2种涂盐方式下的 DD6 热腐蚀机理一致,区别在于 DD6 在周期涂盐试验中 与混合盐的热腐蚀反应速率远远大于单次涂盐试验 中。这是因为周期补盐使得每个阶段均有充足的盐参 与热腐蚀反应,更多熔融态的混合盐进入 DD6 内部, 与基体金属元素发生剧烈反应,对 DD6 内部结构产 生了严重的热腐蚀破坏。单晶高温合金 DD6 在 950 ℃ 条件下的热腐蚀过程及机理如图 11 所示,主要表现为 碱性熔融热腐蚀,同时伴随氧化、硫化和氯化的作用。

高温热腐蚀的环境温度高于混合盐熔点,DD6 合金表面沉积的腐蚀介质在加热过程中逐渐变为熔 融状态。升温过程中,DD6表面快速生成一层以NiO、 Cr₂O₃、Al₂O₃为主的氧化膜,而当温度升至高于混合 盐的熔点时,DD6表面的Ni、Al、Cr元素会与熔融 的Na₂SO₄盐反应^[18],使DD6原本致密的结构遭到破 坏,表面产生缺陷,涉及的化学方程式为:

$$Cr + SO_4^{2-} = CrS + Cr_2O_3 + O^{2-}$$
(1)

$$4Ni + SO_4^{2-} = NiS + 3NiO + O^{2-}$$
(2)

$$8Al + 3SO_4^{2-} = Al_2S_3 + 3Al_2O_3 + 3O^{2-}$$
(3)

与此同时, Na₂SO₄ 在高温下会发生分解^[19], 化 学方程式为:

$$2SO_4^{2-} = 2O^{2-} + 2SO_2 + O_2 \tag{4}$$

上述各反应使得熔盐中 O²⁻的活跃度升高,熔融 态的盐膜显碱性^[20],熔盐会与 DD6 表面的氧化物发 生反应,使氧化膜组织结构同样被破坏而失去致密 性^[21-22],化学方程式为:

$$Cr_2O_3 + 2O^{2-} + \frac{3}{2}O_2 = 2CrO_4^{2-}$$
 (5)

$$Al_2O_3 + O^{2-} = 2AlO_2^-$$
(6)

$$2\text{NiO} + \text{O}^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{NiO}_2^-$$
(7)

除了 Na₂SO₄与 DD6 表面的金属氧化物发生反应 以外, NaCl 也会使氧化膜局部溶解,并生成 Cl₂^[23], 化学方程式为:

$$Cr_2O_3 + 4Cl^{-1} + \frac{5}{2}O_2 = 2CrO_4^{2-} + 2Cl_2$$
 (8)

上述反应使得 DD6 表面保护性的氧化膜被严重 破坏,导致熔融态的腐蚀介质和 O₂均会通过缺陷位 置进入 DD6 基体中。由于 O 元素的氧化性强于 S 元 素,而 S 元素的扩散速率大于 O 元素^[24],一方面使 得 O 元素主要与 DD6 合金基体近表面处的金属元素 发生反应,形成了由不同金属氧化物组成的氧化层; 另一方面,S 元素以相对较快的速度不断向合金内部 扩散,其穿过合金表面氧化膜后,与 Cr、Mo 元素结 合生成 CrS 与 MoS₂,且 S 元素的扩散深度随着腐蚀 时长的增加而增加,最终在腐蚀层较深位置处形成内 硫化区。

在上述热腐蚀反应过程中,氧化膜的生长会导致 生长应力的形成和演化。当氧化膜厚度增长到一定程 度时,生长应力蓄积的应变能将导致氧化膜开裂,诱 发大量微小裂纹的出现。



图 11 单晶高温合金 DD6 热腐蚀机理 Fig.11 Hot corrosion mechanism of single crystal high temperature alloy DD6

Cl₂则在 DD6 合金基体中与 Cr、Ni 元素反应生成 CrCl₃ 与 NiCl₂^[25],其化学表达式为:

$$2Cr_2O_3 + 6Cl_2 = 4CrCl_3 + 3O_2$$
(9)

$$\operatorname{NiO} + \operatorname{Cl}_2 = \operatorname{NiCl} + \frac{1}{2}\operatorname{O}_2 \tag{10}$$

$$Cr + \frac{3}{2}Cl_2 = CrCl_3 \tag{11}$$

 $Ni + Cl_2 = NiCl_2$ (12)

生成的 CrCl₃、NiCl₂ 在高温下具有较强的挥发 性,其通过 DD6 合金表面氧化膜的缺陷处向外扩散, 在腐蚀层上留下了较多孔洞。因此,DD6 表面以及氧 化层上均未检测到氯化物,氯化物的挥发促进了氧化 膜的开裂,加剧了 DD6 表面原本致密结构的破坏, 同时促进了基体上热腐蚀反应的进行,增加了腐蚀层 的厚度。

与横截面上氧化层相比,内硫化层上并未出现明显的孔洞、裂纹等缺陷,且内硫化层上硫化物的生成量明显小于氧化层上氧化物的生成量。这是由于 DD6合金中难熔元素 Ta 和 W 的含量较高,热腐蚀初期抑制了熔盐中 Al 元素的迁移扩散,导致 DD6表面及近表面腐蚀层中难以形成单一连续的致密 Al₂O₃膜。但随着热腐蚀时长的增加,Ta 和 W 元素因被氧化而向 DD6 近表面处移动,在氧化层上靠近 DD6 基体的位置处形成了贫 Ta 区与贫 W 区,从而导致 Al 元素在该位置处的迁移不受阻碍。因此,Al 元素在该位置处发生了聚集,形成了致密的 Al₂O₃层,有效地阻止了大量腐蚀介质进入内硫化层。

随着热腐蚀反应的进行,熔盐中生成了大量的 CrO₄⁻等盐离子,其不断向熔盐与气体分界面处扩 散,且这些盐离子具有不稳定特性,会在分界面处分 解,并进一步析出疏松的金属氧化物。当熔盐中离子 的溶解达到饱和时,一部分离子会以固体的形式析 出,成为腐蚀盐产物。同时,熔盐中溶解的氧和硫酸 盐分解产生的氧会促进金属元素的氧化,因此又产生 了大量的金属氧化物和 O²⁻,使得反应不断进行,直 至盐膜被消耗殆尽,此时 DD6 合金表面物质也发生 一定程度的剥落。

4 结论

1)镍基单晶高温合金 DD6 热腐蚀质量损失量随 涂盐量的增加而增加,且在周期涂盐试验中,各个涂 盐量下的热腐蚀动力学曲线均与时间满足指数关系, 即合金质量损失速率随腐蚀时长快速增加。单次涂盐 试验中,各个涂盐量下热腐蚀质量损失速率开始时较 低,之后快速增大,然后逐渐减小。

2)周期涂盐与单次涂盐试验中,DD6 横截面均 出现了明显的腐蚀层,其主要可分为氧化层(NiO、 Cr₂O₃、Al₂O₃与 TiO₂)与内硫化层(CrS 与 MoS₂)。 氧化层上出现了孔洞、裂纹等缺陷,而内硫化层的致 密性高于氧化层。这是因为氧化层与内硫化层之间存 在致密的 Al₂O₃膜,其有效地阻止了腐蚀盐对内硫化 层的破坏。

3) DD6 在 950 ℃下发生了碱性熔融热腐蚀,伴随氧化、硫化及氯化作用。表面 Ni、Al、Cr 以及 NiO、 Cr₂O₃、Al₂O₃等物质会与熔融状态的腐蚀盐发生反应,使得 DD6 合金表面结构遭到破坏,表面物质发 生一定程度的剥落。DD6 合金外部 O、S、Cl 等元素 通过表面缺陷进入内部,生成了金属氧化物,硫化物 以及氯化物,使得腐蚀层的厚度增加,促进了热腐蚀 反应的进行。

4) 对比分析 2 种不同涂盐方式下 DD6 热腐蚀形 貌可得,周期涂盐试验中热腐蚀现象更加明显,DD6 合金发生热腐蚀破坏更加严重。这是因为周期补盐使 得更多的腐蚀介质进入合金内部,并与金属元素发生 更加剧烈的热腐蚀反应,对 DD6 合金内部结构产生 严重破坏。

参考文献:

- MIAO Q, DING W F, KUANG W J, et al. Comparison on Grindability and Surface Integrity in Creep Feed Grinding of GH4169, K403, DZ408 and DD6 Nickel-Based Superalloys[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 49: 175-186.
- [2] SWAIN B, MALLICK P, PATEL S, et al. Failure Analysis and Materials Development of Gas Turbine Blades[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 33: 5143-5146.
- [3] LI L, LI L F, ZHANG G F, et al. Hot Corrosion Behavior of Inconel 625 in Na₂SO₄ and V₂O₅ Molten Salt System[J]. Metals, 2023, 13(6): 1069.
- [4] LI S L, YANG X G, QI H Y. High-Temperature Hot-Corrosion Effects on the Creep-Fatigue Behavior of a Directionally Solidified Nickel-Based Superalloy: Mechanism and Lifetime Prediction[J]. International Journal of Damage Mechanics, 2020, 29(5): 798-809.
- [5] 霍苗,赵惠,张可人. 镍基单晶高温合金对接平台内的 微观组织及缺陷形成[J]. 精密成形工程, 2022, 14(9): 86-91.
 HUO M, ZHAO H, ZHANG K R. Microstructure and Defect Formation in Rejoined Platforms of Ni-Based Sin-

gle Crystal Superalloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(9): 86-91.

- [6] HE J J, XIONG W Z. Effect of High Temperature Hot Corrosion on the Compression Creep Behavior of 12Cr₁ MoV Alloys[J]. High Temperature Materials and Processes, 2017, 36(10): 1011-1023.
- [7] HENDERY M L, WHITTAKER M T, COCKINGS B J, et al. The Effect of Salt Composition on the Stress-Free and Corrosion-Fatigue Performance of a Fine-Grained Nickel-Based Superalloy[J]. Corrosion Science, 2022, 198: 110113.
- [8] JIANG R, ZHANG L C, ZHAO Y, et al. Effects of Hot Corrosion on Fatigue Performance of GH4169 Alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30(3): 2300-2308.
- [9] WANG C J, CHANG Y C. NaCl-Induced Hot Corrosion of Fe-Mn-Al-C Alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 76(2): 151-161.
- [10] LU Y, CHENG B, WANG J W, et al. Corrosion Behavior

of Cr, Fe and Ni Based Superalloy in Molten NaCl[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(1): 17-23.

- [11] MANNAVA V R, KOUNDINYA N T B N, A S, et al. Hot Corrosion-Creep Interaction in IN718 under Simulated Marine Environment: Introducing Strain-Associated-Time (SAT) Plots for Comprehensive Understanding[J]. Corrosion Science, 2021, 190: 109667.
- [12] KUMAWAT M K, PARLIKAR C, ALAM M Z, et al. Type-I Hot Corrosion of Ni-Base Superalloy CM247LC in Presence of Molten Na₂SO₄ Film[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2021, 52(1): 378-393.
- [13] STEWARD R V. A Lifetime-Prediction Approach to Understanding Corrosion: The Corrosion-Fatigue and the Corrosion Behavior of a Nickel-Based Superalloy and a Nanocrystalline Alloy[D]. Tennessee: University of Tennessee, 2006.
- [14] CHANG J, WANG D M, LIU X Y, et al. Effect of Rhenium Addition on Hot Corrosion Resistance of Ni-Based Single Crystal Superalloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49: 4343-4352.
- [15] YANG X G, LI S L, QI H Y. Effect of High-Temperature Hot Corrosion on the Low Cycle Fatigue Behavior of a Directionally Solidified Nickel-Base Superalloy[J]. International Journal of Fatigue, 2015, 70: 106-113.
- [16] ELIAZ N, SHEMESH G, LATANISION R M. Hot Corrosion in Gas Turbine Components[J]. Engineering Failure Analysis, 2002, 9(1): 31-43.
- [17] ROACH J M J D, SWIFT J, ET AL. National Transportation Safety Board Aviation Accident Final Report[R].
 Washington DC: National Transportation safety Board, 2015.
- [18] GOEBEL J A, PETTIT F S, GOWARD G W. Mechanisms for the Hot Corrosion of Nickel-Base Alloys[J]. Metallurgical Transactions, 1973, 4(1): 261-278.
- YUAN L, WANG H M. Hot Corrosion Behaviors of a Cr₁₃Ni₅Si₂-Based Metal Silicide Alloy in Na₂SO₄+ 25 WT.% K₂SO₄ and Na₂SO₄+25 WT.% NaCl Molten Salts[J]. Intermetallics, 2010, 18(3): 324-329.
- [20] 李艳明, 刘欢, 乔志, 等. 镍基高温合金 DD5、DD10 和 DSM11 热腐蚀行为比较[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 2105-2115.
 LI Y M, LIU H, QIAO Z, et al. Comparison on Hot Corrosion Behaviors of Ni-Base Superalloy DD5, DD10 and DSM11[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(9): 2105-2115.
- [21] WENG F, YU H J, WAN K, et al. The Influence of Nb on Hot Corrosion Behavior of Ni-Based Superalloy at 800 °C in a Mixture of Na₂SO₄-NaCl[J]. Journal of Materials Research, 2014, 29(21): 2596-2603.
- [22] TIE-FAN L. High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 178-251.

- [23] LI Y S, SPIEGEL M, SHIMADA S. Corrosion Behaviour of Various Model Alloys with NaCl-KCl Coating[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(1): 217-223.
- [24] GURRAPPA I, YASHWANTH I V S, BURNELL-GRAY J S. Sulfidation Characteristics of an Advanced Superalloy and Comparison with other Superalloys Intended for

Gas Turbine Use[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(11): 5270-5280.

[25] MOHANTY B P, SHORES D A. Role of Chlorides in Hot Corrosion of a Cast Fe-Cr-Ni Alloy. Part I: Experimental Studies[J]. Corrosion Science, 2004, 46(12): 2893-2907. 责任编辑:刘世忠