

DZ40M 合金表面纳米和垂直裂纹结构热障涂层的抗燃气热腐蚀性能

Gas Hot-corrosion Resistance of Nanostructure and Segmentation Thermal Barrier Coatings on DZ40M Superalloy

何 箐, 屈 轶, 汪瑞军, 王伟平

(中国农业机械化科学研究院 表面工程技术研究所, 北京 100083)

HE Qing, QU Yi, WANG Rui-jun, WANG Wei-ping

(Surface Engineering Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

摘要: 采用超音速火焰喷涂技术在定向凝固 DZ40M 钴基高温合金表面喷涂 NiCrAlY 金属粘接层, 以纳米 7YSZ 团聚粉末为原料, 分别利用大气等离子喷涂技术在粘接层表面制备了纳米结构和垂直裂纹结构 7YSZ 涂层, 研究了高温合金基体和带涂层的基体在 900℃ 下的燃气热腐蚀性能, 分析了合金和涂层的燃气热腐蚀产物和过程。结果表明: 两种结构热障涂层均大幅度提高了 DZ40M 合金的抗燃气热腐蚀性能, 可避免基体在高温燃气热腐蚀中产生大量易剥离的腐蚀产物和氧化腐蚀孔洞; 两种结构涂层在燃气热腐蚀后仍然保持完整并具有相近的燃气热腐蚀速率, 垂直裂纹结构涂层中垂直于基体的贯穿裂纹在提高涂层应变容限的同时, 并不会成为腐蚀介质快速渗入的通道。

关键词: DZ40M 高温合金; 热障涂层; 垂直裂纹; 燃气热腐蚀

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.05.012

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)05-0066-07

Abstract: The NiCrAlY bond coating was prepared by high velocity oxygen-fuel spray (HVOF) on the surface of directionally solidified DZ40M Co-based superalloy, and nanostructure and segmentation structure 7YSZ top coating were prepared by atmosphere plasma spray (APS) from nano-agglomerated powder. Gas hot-corrosion resistance of DZ40M alloy and alloy with different structure thermal barrier coatings (TBCs) at 900℃ was studied. Corrosion products and corrosion process were analyzed. The results show that DZ40M alloy with TBCs has more excellent gas hot-corrosion resistance than that of the alloy without coating, and avoid many easily detached corrosion products and corrosion voids in DZ40M alloy under gas hot-corrosion process. The coatings with different structure remain intact after gas hot-corrosion, and hot corrosion rate is almost appropinquity of DZ40M alloy with two kinds top coating. The coating with segmentation crack can prolong strain tolerance and thermal cycle life, but the vertical cracks are unable to become a passage for corrosive medium rapid infiltration.

Key words: DZ40M superalloy; thermal barrier coating; segmentation crack; gas hot-corrosion

燃气涡轮发动机已经广泛应用于电力、航空和舰船等领域, 为了提高其技术性能和经济效益, 其发展趋势是不断追求高的涡轮前温度以提高推重比或高燃油效率, 因而对高温热端部件使用的高温结构材料的服役寿命也提出了更高的要求^[1,2]。在电力和舰船行业应用的燃气轮机, 热腐蚀是导致高温结构材料过早失效不可避免的因素, 特别是发生在熔盐(燃气或燃油燃

烧产物、环境作用物)和合金基体之间的电化学腐蚀, 包括 Na 和 K 的硫酸盐, 氯盐和 V 的氧化物等。通常低温热腐蚀(590~820℃)会导致合金基体表层产生明显的点蚀, 而高温热腐蚀(820~920℃)在第一阶段会形成 Cr₂O₃ 等氧化膜, 为低腐蚀速率阶段, 但随后这种氧化膜会溶解在熔盐当中, 并逐步脱落, 导致加速腐蚀, 其中硫化作用对基体产生较大的腐蚀损伤^[3-5]。

热障涂层是由金属中间层和陶瓷面层组成的燃气涡轮发动机热端部件防护涂层,其中金属粘接层通常为 NiPtAl 或 MCrAlY(M: Ni 或/和 Co),具有良好的抗腐蚀氧化性能和适中的热膨胀系数;陶瓷层通常为具有较低热导率和优异耐高温性能的氧化物陶瓷或其复合物,目前最常用的为氧化钇部分稳定的氧化锆(7% Y_2O_3 - ZrO_2 , 7YSZ)。热障涂层体系在燃气涡轮发动机热端部件表面,不但可以延缓热传导,降低基体表面温度,延长基体使用寿命,同时也可以为高温合金基体提供良好的高温氧化腐蚀防护性能^[6]。

目前热障涂层陶瓷层的制备工艺主要以等离子喷涂和电子束物理气相沉积为主,其中等离子喷涂是一种低成本、高隔热效果热障涂层制备技术,其原理是利用等离子体加热熔化喷涂粉末,形成片层状结合的涂层,片层结构的优势是具有良好的隔热效果,但是涂层的结合力一般,同时服役寿命较短。近年来国内发展了纳米结构涂层,这种涂层由于具有更好的片层结合、更高含量的纳米/超细孔隙,使得涂层的隔热效果和服役寿命进一步提高。中国农业机械化科学研究院(以下简称为中国农机院)在纳米结构涂层的基础上,利用纳米团聚喷涂粉末,通过喷涂工艺优化制备了一种具有垂直于基体的贯穿网状裂纹结构涂层,裂纹会贯穿到靠近陶瓷层底部,不会对涂层的界面产生不良影响。这种涂层具有高结合力和良好的应力释放特性,同时

具有较长的热循环寿命,可满足较大厚度范围热障涂层的制备加工要求。目前,国外 GE 公司在 7FA 等型号的多个燃气轮机热端部件表面应用了这一结构涂层。垂直裂纹结构涂层的制备可利用传统结构涂层相同的工艺装置,主要利用的原理是将一定厚度的涂层喷涂至基体表面,在多次喷涂过程中,当所喷涂的第一层处于凝固收缩和降温过程时,喷涂第二层后,涂层又发生凝固,导致平面应力的累积;当基体的温度和单层喷涂厚度达到一个临界值时,涂层中累积的平面应力会高于此温度下涂层的强度,从而产生垂直于基体的裂纹。垂直裂纹制备过程中,工艺控制及对裂纹密度的控制是关键技术,通常由于喷涂第一层时,基体温度较低,因而垂直裂纹由第一层表面贯穿至涂层表面,不会对涂层陶瓷层/金属粘接层界面产生影响^[7-10]。

本工作在等离子喷涂热障涂层陶瓷层结构不断优化发展的背景下(图 1 为中国农机院开发的纳米垂直裂纹结构涂层),在 DZ40M 合金表面采用超音速火焰喷涂工艺制备了金属粘接层,使用等离子喷涂工艺分别制备了纳米和垂直裂纹结构涂层,按照 HB 7740—2004 的要求,在人造海水和航空煤油燃烧耦合条件下验证了 DZ40M 基体、不同结构热障涂层的抗燃气热腐蚀性能,分析了 DZ40M 高温合金与不同结构热障涂层的燃气热腐蚀速率及涂层结构对合金/涂层体系抗燃气热腐蚀性能的影响。

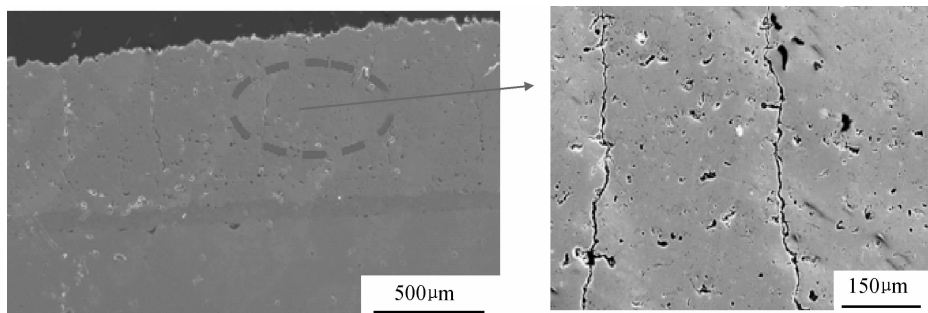


图 1 中国农机院制备的纳米和垂直裂纹结构涂层

Fig. 1 Nano and segmentation structure coating produced by Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences

1 实验

基体材料使用 DZ40M 钴基高温合金,其主要成分为 Co-(Bal)Ni-(9.5~11.5)Cr-(24.5~26.5)W-(7.0~8.0)Al-(0.7~1.2)Ti-(0.1~0.3)Mo-(0.1~0.5)Ta-(0.1~0.5)B(质量分数/%),燃气热腐蚀实验用试样尺寸为 $\phi 5\text{mm} \times 50\text{mm}$,另外使用 $\phi 12\text{mm} \times 3\text{mm}$ 样品作为实验过程中陪片,用于分析腐蚀过程。

热障涂层金属粘接层材料为 NiCrAlY 喷涂粉末($-45 \sim +15\mu\text{m}$,沈阳金属研究所),热障涂层陶瓷面层使用低杂质含量纳米 YSZ 喷涂粉末($-61 \sim +38\mu\text{m}$,北京金轮坤天特种机械有限公司)。涂层材料的化学成分如表 1 所示。

基体的表面预处理使用吸入式喷砂装置喷射白刚玉砂粒,喷砂压力 0.4MPa,喷砂角度为 $65 \sim 75^\circ$,最终将基体的表面粗糙度(R_a)控制在 $3.0 \sim 5.0\mu\text{m}$ 。使用超音速氧-煤油火焰喷涂工艺制备金属粘接层,涂层厚

度控制在 100 μm ,喷涂过程中控制基体温度低于 150 $^{\circ}\text{C}$;使用 DH-80 大气等离子喷涂系统制备陶瓷面层,其厚度控制在 250 μm ,调整不同工艺参数分别制

备纳米结构(样品编号 Nano-YSZ)和垂直裂纹结构涂层(样品编号 SEG-YSZ),其中不同结构涂层主要制备工艺参数如表 2 所示。

表 1 喷涂粉末成分(质量分数/%)

Table 1 The composition of sprayed powder(mass fraction/%)

Composition	Ni	Cr	Al	Y	Fe	Si	C	N	O
NiCrAlY	Bal	24.87	4.62	0.58	0.04	0.05	0.005	0.010	0.032
Composition	ZrO ₂ -HfO ₂	Y ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O
7YSZ	93.15	6.84	<0.005	<0.01	<0.01	<0.015	<0.01	<0.01	<0.01

表 2 不同结构陶瓷层的制备工艺参数

Table 2 Process parameters for different structure top coatings

Sample	Power/ kW	Spray distance/ mm	Preheating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Maximum substructure temperature/ $^{\circ}\text{C}$
Nano-YSZ	45	80	150	200
SEG-YSZ	54	60-70	400-500	700

按照 HB 7740—2004 要求,每组样品 5 个试样,在 900 $^{\circ}\text{C}$ 、油气比 1:45、海水浓度 20×10^{-6} 、煤油流量 0.2L/h、人造海水(NaCl, MgCl₂, KCl, CaCl₂ 盐溶液) 0.2L/h 条件下进行 DZ40M 合金基体和带涂层的合金的燃气热腐蚀实验,实验总时长 100h,每 1h 为一个循环,每间隔 25h 进行称重处理,实验 100h 后,称重再利用碱洗去除腐蚀产物,然后再次称重。

利用 SEM 观察合金基体和涂层的截面形貌,使用 EDS 分析腐蚀产物的化学成分,采用 XRD 分析不同结构陶瓷涂层燃气热腐蚀前后的相结构变化规律。

2 结果与分析

图 2 为不同样品的腐蚀动力学曲线,制备不同结构热障涂层(NiCrAlY+7YSZ)后,相对于 DZ40M 合金基体而言,带涂层的合金基体燃气热腐蚀速率降低

一个数量级,说明热障涂层陶瓷层对腐蚀介质的阻挡及金属粘接层对基体的热腐蚀防护作用提高了 DZ40M 合金的抗燃气热腐蚀性能。

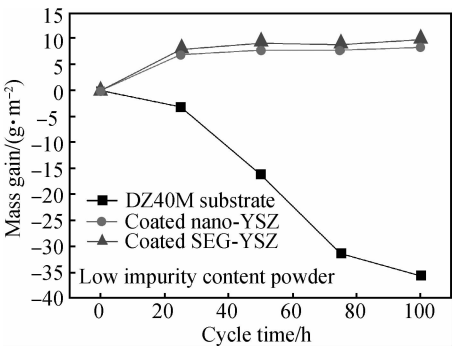


图 2 DZ40M 高温合金 900 $^{\circ}\text{C}$ 燃气热腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Hot-corrosion kinetic curves of DZ40M superalloy at 900 $^{\circ}\text{C}$

不同样品随循环时间腐蚀增重及腐蚀速率数据如表 3 所示,DZ40M 合金在燃气热腐蚀不同阶段均呈现失重的趋势,其中前 25h 失重量较小,但随腐蚀时间延长,在 25~75h 之间,腐蚀失重明显加快,在实验最后 25h,腐蚀失重减缓。纳米结构和垂直裂纹结构涂层的燃气热腐蚀增重特点基本一致,实验前 25h,腐蚀增重较大,随着腐蚀时间延长,增重速率明显降低,这与陶瓷层内部熔融的腐蚀介质渗入达到一定平衡和 Ni-CrAlY 金属粘接层表面形成稳定氧化膜相关。

表 3 不同样品燃气热腐蚀平均增重及腐蚀速率数据

Table 3 Data of average hot-corrosion mass gain and hot-corrosion rate for various samples

Sample	Average hot-corrosion mass gain/(g·m ⁻²)						Average hot-corrosion rate/ (g·m ⁻² ·h ⁻¹)
	0h	25h	50h	75h	100h	100h, after alkali wash	
DZ40M	0	-3.15	-16.15	-31.28	-35.59	-59.31	-0.593
Nano-YSZ	0	6.88	7.74	7.73	8.26	5.79	0.058
SEG-YSZ	0	7.86	9.08	8.80	9.76	6.19	0.062

图 3 为 DZ40M 合金燃气热腐蚀 50h 和 100h 后的截面形貌,热腐蚀 50h 后,合金表面形成了较厚的氧化膜,氧化膜内部出现了明显的开裂,同时合金表层存

在较多的腐蚀孔洞;热腐蚀 100h 后,腐蚀产物在热腐蚀过程中逐步剥离(腐蚀失重),但表层仍存在一定深度的腐蚀孔洞层,同时合金表层氧化膜中也存在明显

的开裂现象。图 4(a)为制备态纳米结构涂层的截面形貌,涂层中存在一定含量的纳米未熔粒子,燃气热腐蚀 50h(图 4(b))和 100h(图 4(c))后,陶瓷层截面形貌没有明显变化,仍保持完好,粘接层表面的热生长氧化物(Thermal Growth Oxides, TGO)有逐渐增厚趋势(见图 4(c)方框),同时粘接层内部局部区域有内氧化现象,但基体/粘接层界面没有明显的腐蚀氧化现象出现。垂直裂纹结构涂层中存在与基体垂直的贯穿裂纹(图 5(b)方框),这种结构在热障涂层冷热交替

服役环境中,可以起到良好的应力缓和作用,从而提高热障涂层热循环寿命(图(5))。燃气热腐蚀不同时间后,垂直裂纹结构涂层的截面形貌变化规律与纳米结构涂层类似,主要是粘接层表面 TGO 的生长和粘接层的内氧化。从图 5(b)和图 5(c)可以看出,垂直裂纹结构涂层的粘接层燃气热腐蚀不同时间后,粘接层的内氧化现象较纳米结构涂层严重(图 5(c)右上角放大图),这可能与陶瓷层微结构存在一定关系。

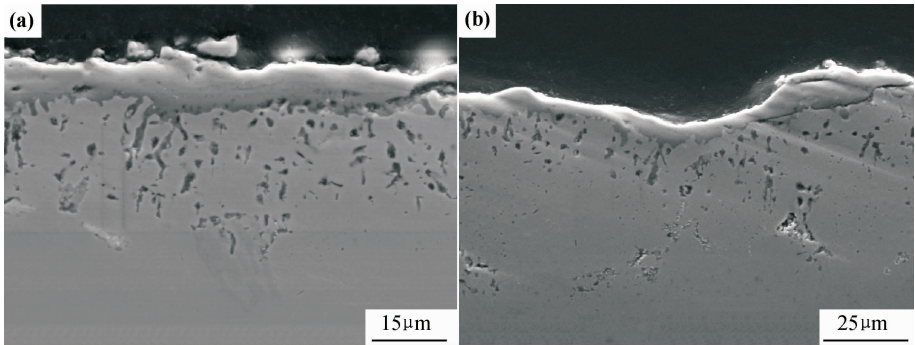


图 3 DZ40M 合金 900 °C 热腐蚀后截面形貌 (a)50h;(b)100h
Fig. 3 Cross-section microstructure of DZ40M alloy after hot corrosion at 900 °C (a)50h;(b)100h

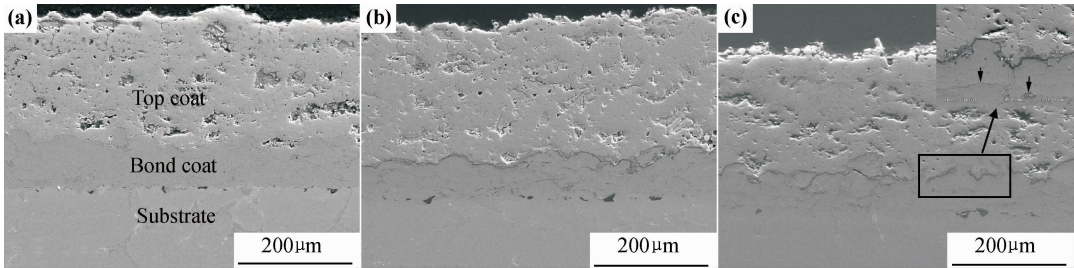


图 4 纳米结构涂层截面形貌 (a)喷涂态;(b)50h 燃气热腐蚀后;(c)100h 燃气热腐蚀后
Fig. 4 Cross-section microstructure of nanostructure coatings
(a)as-sprayed;(b)after 50h hot corrosion;(c)after 100h hot corrosion

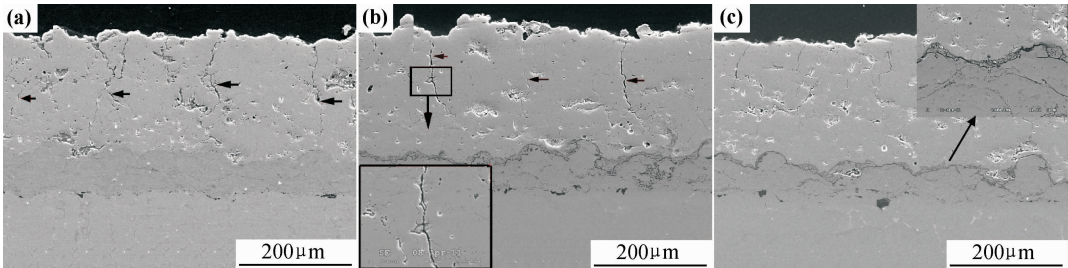


图 5 垂直裂纹结构涂层截面形貌 (a)喷涂态;(b)50h 燃气热腐蚀后;(c)100h 燃气热腐蚀后
Fig. 5 Cross-section microstructure of segmentation coatings
(a)as-sprayed;(b)after 50h hot corrosion;(c)after 100h hot corrosion

图 6 为 DZ40M 合金燃气热腐蚀 100h 后靠近表层的截面元素面分布结果,可以发现表层氧化物(图 6 中位置 1)主要以 Cr 的氧化物为主,同时表层氧化物

和内部腐蚀孔洞中 Co 含量较少;人造海水中的腐蚀介质在燃气热腐蚀过程中,渗入合金基体内部,这可能是导致内部腐蚀孔洞产生的主要原因。如图 7 所

示,DZ40M 合金燃气热腐蚀后,合金表面腐蚀产物主要以 Cr_2O_3 为主,同时含有 Co,Al 的氧化物,钴基高温合金燃气热腐蚀后,会形成一部分 CoCr_2O_4 化合物^[7]。由于 Cr_2O_3 具有较低的剥离强度,同时会在 Na_2O 和 Cl^- 中逐步溶解,在燃气热腐蚀过程中表现为氧化膜的逐步剥离(图 3)。基体表层的元素面分

布中发现部分 S 元素的存在,而涂层中未出现,这可能是基体中本身少量 S 元素在燃气热腐蚀过程中产生的偏聚,也可能是腐蚀介质含有少量 S 渗入耦合所导致,图 6 中位置 2 处,较大的腐蚀孔洞中出现了明显的 S 元素聚集,这也说明了硫化作用对基体腐蚀损伤较大。

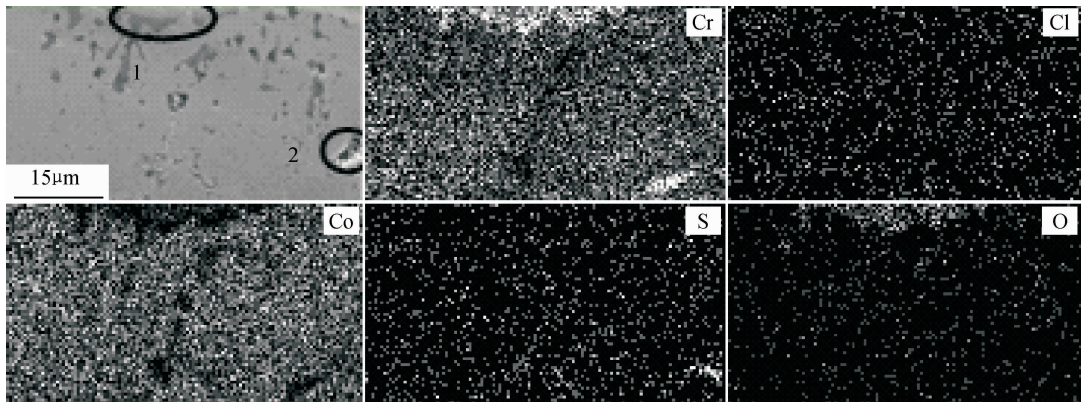


图 6 DZ40M 合金 900 °C 下燃气热腐蚀 100h 后截面元素面分布

Fig. 6 Element-distribution of polished cross-section of the DZ40M alloy after 100h hot corrosion at 900 °C

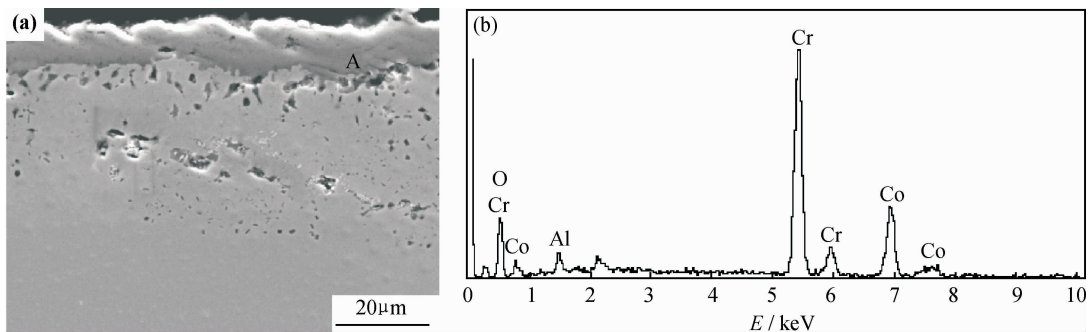


图 7 DZ40M 合金 900 °C 下燃气热腐蚀 100h 截面形貌及能谱分析结果 (a)截面形貌;(b)图 7(a)中 A 点能谱分析结果

Fig. 7 Cross-section microstructure and EDS result of the DZ40M alloy after 100h hot corrosion at 900 °C

(a)cross-section microstructure;(b)EDS result of point A in fig. 7(a)

由于燃气热腐蚀过程中,人造海水的主要成分为 NaCl , MgCl_2 , 同时含有少量的 KCl 和 CaCl_2 , 其腐蚀介质主要以氯离子为主。 NaCl 水蒸气高温腐蚀环境下,会加速金属表面腐蚀和热障涂层粘接层表面 TGO 生长速率^[11],同时会加快金属氧化物在氯离子环境下的反应溶解和金属氧化物之间的反应,最终起到加速腐蚀的作用^[11,12]。

图 8 为 Nano-YSZ 涂层燃气热腐蚀 50h 后的截面元素面分布结果, NiCrAlY 粘接层表面的 TGO 层主要以 Al_2O_3 为主,通过截面形貌来看,为黑色致密氧化物,极少区域形成了 NiCr 尖晶石复合氧化物,这一阶段靠近粘接层/陶瓷层界面位置没有发现明显的腐蚀介质 NaCl ,这是由于纳米结构涂层中层间间隙和裂纹较少,对腐蚀介质具有一定的阻挡作用,一定程度上

延缓了腐蚀介质的扩散。但相对 900 °C 大气环境中氧化实验, NiCrAlY 粘接层表面 TGO 生长速率明显加快,这与在燃气气氛、水蒸气和少量腐蚀介质耦合作用相关,加速了 TGO 的生长。图 9 为 Nano-YSZ 涂层燃气热腐蚀 100h 后截面元素面分布结果,腐蚀介质 NaCl 明显地渗入了涂层和基体内部,同时钴基高温合金 DZ40M 中的 Co 明显向粘接层内部扩散,而致密的 TGO 层有效阻挡了 Co 元素的进一步向上扩散。图 10 为 SEG-YSZ 垂直裂纹结构涂层燃气热腐蚀 100h 后截面元素面分布结果,基体中的 Co 也发生了向粘接层内部的扩散,同时粘接层内部发生了明显的内氧化,相对 Nano-YSZ 涂层粘接层内氧化更明显。这种明显的内氧化可能是由于垂直于基体的贯穿裂纹提供了腐蚀介质有效扩散的通道,为了验证这一现象,对燃

气热腐蚀 100h 后涂层中垂直裂纹周围的元素面分布进行了分析,结果如图 11 所示,可以发现裂纹内部没有明显的腐蚀介质的富集,紧靠裂纹位置的腐蚀介质含量与其他部位没有明显区别,说明垂直裂纹结构并不会为大量腐蚀介质进入提供快速通道,但仍然会有腐蚀介质通过裂纹结构渗入,从而加剧粘接层内氧化,而通过燃气热腐蚀速率的实验结果也可验证这一观点(图 2,表 3)。这一现象和垂直裂纹结构本身的宽度和形貌均有一定关联(图 1),垂直裂纹周围较短的横向裂纹和垂直裂纹长度方向的弯扭特征形貌会在一定程度上对腐蚀介质的渗入有所延缓,但并不会形成腐蚀

介质渗入的快速通道。

图 12 为制备态涂层及热腐蚀 100h 后涂层表面的相结构分析结果,涂层基本为单一四方相,没有明显的单斜相和立方相衍射峰,通过 $t'(004)$ 和 $t'(400)$ 衍射峰的劈裂现象来看,Nano-YSZ 和 SEG-YSZ 制备态涂层中应为单一亚稳态四方相(t');当两种涂层燃气热腐蚀 100h 后, 2θ 角 35° 右方出现了明显的四方相衍射峰,同时根据 $t'(004)$, $t'(400)$ 衍射峰的变化,在燃气热腐蚀过程中,在燃气和腐蚀介质的作用下,7YSZ 陶瓷面层发生了 t' (亚稳态四方相) $\rightarrow t$ (四方相)+ c (立方相)相变,但由于 X 射线衍射峰背底杂峰较多,立

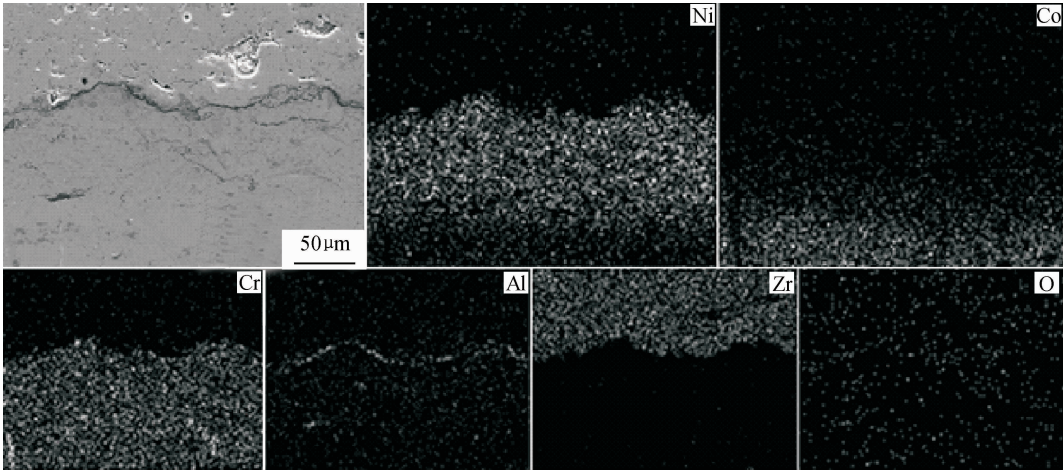


图 8 Nano-YSZ 涂层 900 °C 下燃气热腐蚀 50h 后截面元素面分布
Fig. 8 Element-distribution of polished cross-section of the Nano-YSZ coating after 50h hot corrosion at 900 °C

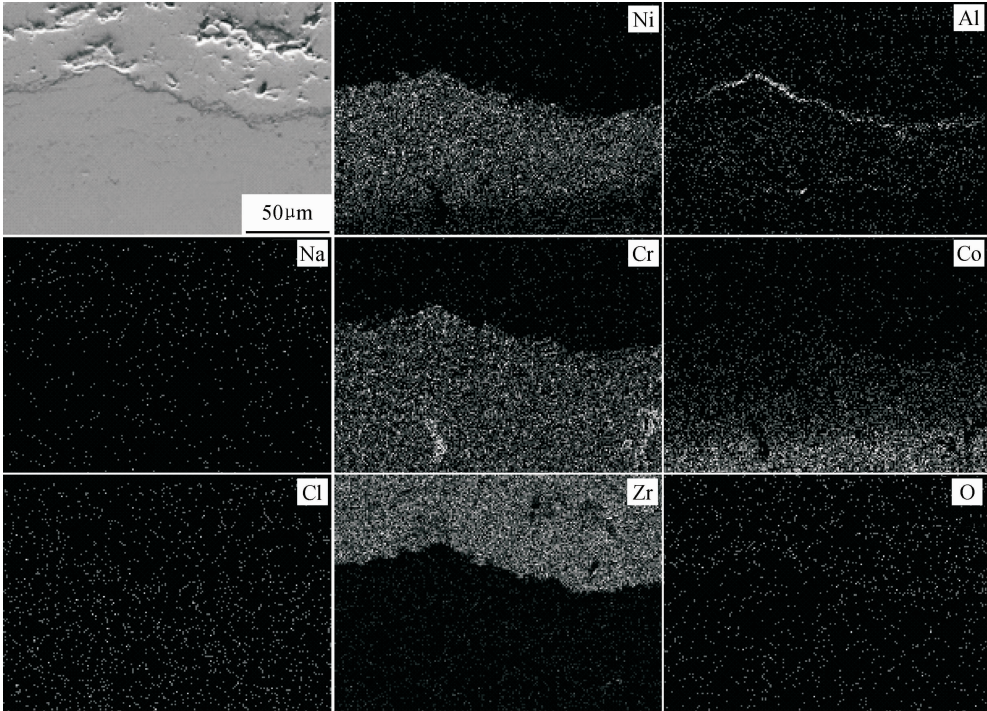


图 9 Nano-YSZ 涂层 900 °C 下燃气热腐蚀 100h 后截面元素面分布
Fig. 9 Element-distribution of polished cross-section of Nano-YSZ coating after 100h hot corrosion at 900 °C

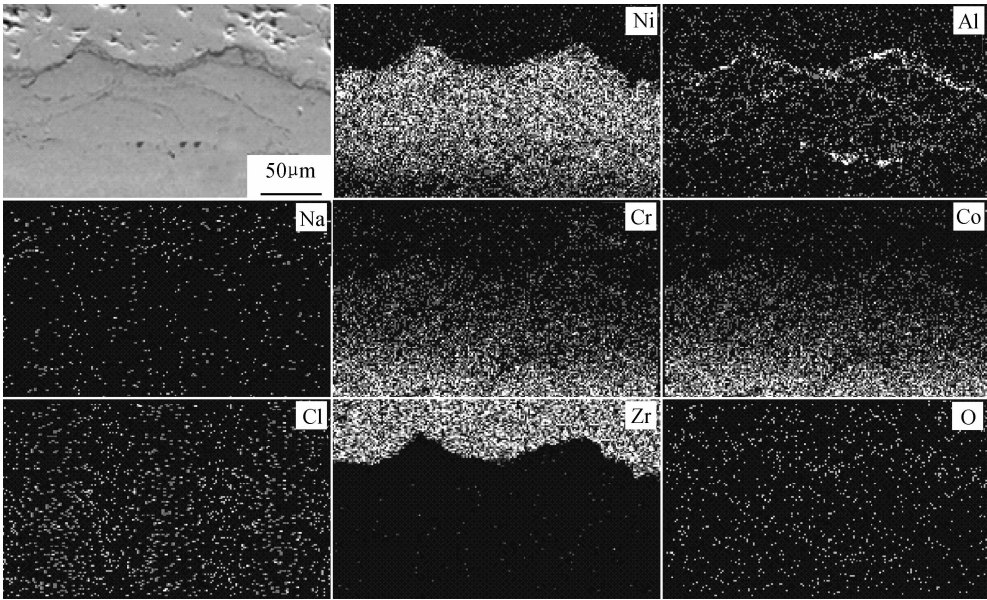


图 10 SEG-YSZ 涂层 900℃下燃气热腐蚀 100h 后截面元素面分布

Fig. 10 Element-distribution of polished cross-section of SEG-YSZ coating after 100h hot corrosion at 900 °C

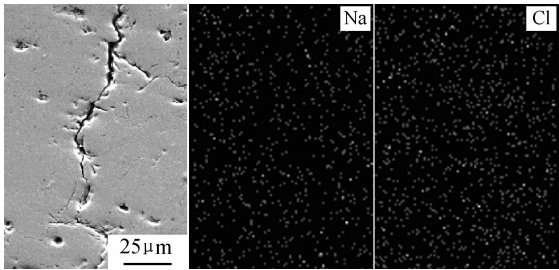


图 11 SEG-YSZ 涂层 900℃下燃气热腐蚀 100h 后垂直裂纹周围元素面分布

Fig. 11 Element-distribution around segmentation crack of SEG-YSZ coating after 100h hot corrosion at 900 °C

3 结论

(1)在定向凝固高温合金 DZ40M 表面分别制备了纳米结构(Nano-YSZ)及新型垂直裂纹结构(SEG-YSZ)热障涂层,经过 900℃,100h 燃气热腐蚀后,涂层保持完好,无明显剥离。

(2)DZ40M 合金在燃气热腐蚀过程中,逐步产生 Co,Cr,Al 复合氧化物,以 Cr 的氧化物为主,在腐蚀过程中逐步剥离,同时在腐蚀产物下方基体表层处产生了大量的腐蚀孔洞。

(3)Nano-YSZ 和 SEG-YSZ 燃气热腐蚀速率相近,相对于基体合金降低了一个数量级,陶瓷层对腐蚀介质的阻挡和粘接层的抗腐蚀性性能保障,可使 NiCr-AlY/7YSZ 热障涂层为 DZ40M 合金提供良好的燃气热腐蚀防护性能。

(4)垂直裂纹结构不会为腐蚀介质渗入提供快速通道,这一新型结构热障涂层在提高涂层应变容限的同时,可保证合金基体的抗燃气热腐蚀性能。

参考文献

[1] 陈炳贻. 工业燃气轮机用热障涂层技术的发展[J]. 燃气涡轮试验与研究, 2004, 17(4): 49-60.
CHEN Bing-yi. Development of thermal barrier coating used for industrial gas turbine[J]. Gas Turbine Experiment and Research, 2004, 17(4): 49-60.
[2] 于达仁, 刘金福, 徐基豫. 面向 21 世纪的燃气轮机技术的发展[J]. 燃气轮机技术, 2001, 14(1): 14-21.

(下转第 90 页)

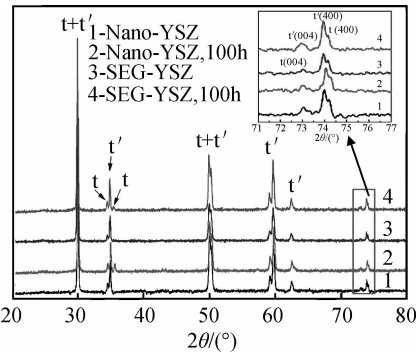


图 12 燃气热腐蚀前后涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 12 XRD patterns of coatings before and after hot corrosion

方相 c(400)(≈73.7°位置)的衍射峰并不十分明显,但根据四方相衍射峰特征,可判断 7YSZ 陶瓷层中有少量立方相出现。