

多孔NiCr在750℃ NaCl沉积盐中的热腐蚀机理研究*

陈凌云^{1,2}, 兰昊², 黄传兵², 杨滨^{1,3}, 房师阁², 张伟刚²

- (1. 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;
2. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;
3. 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083)

[摘要] 针对飞机发动机高压压气机 NiCr 系可磨耗封严涂层发生的 NaCl 热沉积盐高温腐蚀现象, 采用粉末烧结法制备了多孔 80Ni20Cr 合金, 研究了其在 750℃ 空气气氛中的 NaCl 热腐蚀行为。采用 X 射线衍射和能谱分析等技术对腐蚀产物进行了分析。结果表明, NaCl 固体盐通过阻碍合金表面生成连续致密的 Cr₂O₃, 加速多孔 NiCr 的腐蚀和氧化。研究发现, 在样品外表面形成的 Cr₂O₃、NiO、NiCr₂O₄ 混合氧化物膜易开裂剥落, 是合金加速腐蚀的主要方式。此外, 通过同步热分析并结合热力学模拟计算发现, NiCr 合金的热腐蚀由氯化-氧化协同控制, 初始依靠 NaCl 与 Cr 元素反应引发合金的循环腐蚀, 并推动整个腐蚀过程不断进行。

关键词: NaCl; 热腐蚀; 涂层; 多孔 NiCr

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2017.08.032



陈凌云
博士研究生, 研究方向为耐腐蚀可磨耗封严涂层的制备及性能研究。

封严涂层已广泛应用于先进航空发动机的风扇、压气机和涡轮等部位的动密封, 在提高热机效率、降低油耗等方面发挥着重要的作用^[1]。

* 基金项目: 国家自然科学基金 (51471159), 中国科学院青年创新促进会 (2017067)。

其中, 可磨耗封严涂层是一种牺牲型涂层, 喷涂在发动机的静子和转子部件之间, 能够有效地减小小齿与外环、叶尖与机匣之间的间隙, 应用最为广泛^[2-3]。

用于高压压气机部位的可磨耗封严涂层需要在高温和高速气流冲刷下工作, 涂层通常选用 NiCr 系耐热合金作为金属相, 氮化硼、硅藻土等多孔陶瓷作为非金属相, 同时含有 10% 以上的孔隙^[4]。这种多元、多相、多孔的涂层结构具有耐热、隔热和可切削等综合性能。在高温干空气氧化条件下, 合金中的 Cr 元素能够形成具有保护作用的 Cr₂O₃。而在海洋环境下服役的飞机, 其发动机处于有较高盐雾的大气环境, 加之涂层本身属于多孔结构, NaCl 能够随着水蒸汽进入发动机并沉积在涂层表面及孔隙内部, 诱发涂层发生热盐腐蚀失效^[5-6]。

对于飞机发动机的腐蚀和涂层防护技术的研究, 前期主要集中在“一低一高”两大部位: 即低压压气机部位的盐雾电化学腐蚀行为和高压涡轮部位的高温含硫燃气热腐蚀行为^[7-9]。随着飞机在高盐雾浓度热带海洋作业时间的增加, 发动机内部多孔封严涂层中的 NaCl 固体含量会不断累积, 特别是高压压气机部位, 其工作温度较高 (500~750℃) 但是又低于 NaCl 的熔点, 固体盐的累积效应特别突出。众所周知, 在 700℃ 左右, NaCl 就能够显著加速不锈钢的腐蚀^[5], 研究发现 NaCl 不但能够和 Cr₂O₃ 氧化层发生化学反应, 还能够直接腐蚀纯 Cr 基体, 形成无保护作用的 Cr₂O₃^[10-11]。

鲜有学者对高压压气机部位 NiCr 基多孔涂层发生的热盐腐蚀进行研究。本研究通过制备具有类似涂层结构的多孔 80Ni20Cr 合金, 研

究了其在 750℃下、NaCl 沉积盐的热腐蚀行为,并探讨腐蚀机理。

试验材料和方法

将 Ni 粉(纯度 >99.9%, 5~8 μm), Cr 粉(纯度 >99.9%, 1~2 μm), NH₄HCO₃ (作为造孔剂)混合均匀,冷压成形。其化学成分为 80Ni20Cr (质量分数,%)。随后将压坯在 1000℃ 氢气气氛下 8h 烧结成形,制备模拟可磨耗封严的多孔涂层。将试样切割成 10.0mm × 10.0mm × 1.0mm 的块体,并在试验前用砂纸磨至 1000#,丙酮超声清洗后烘干备用。

热腐蚀试验采用涂盐法,试验温度为 750℃。把 NaCl 饱和溶液涂抹于样品表面,然后烘干称重,保证涂盐量达到 4 mg · cm⁻²。每隔 10h 取出洗净干燥称重,平行试样为 3 个。随后重新涂盐并开始下一周期试验。进行腐蚀试验的同时,另一组未涂盐的样品放入高温炉进行对比试验。

样品及腐蚀产物的微观结构采用扫描电子显微镜进行观察(SEM, JSM-7001F),并利用 SEM 自带的 X 射线能谱仪(EDS)以及 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical B.V., X'Pert Pro MPD)对腐蚀产物进行物相分析。采用德国 Netzsch STA 449 F3 进行同步热分析(TG-DSC),并用热力学软件 HSC 6.0 进行热力学模拟计算,以阐明腐蚀机理。

结果与讨论

1 腐蚀动力学结果

图 1 为涂盐与未涂盐 NiCr 多孔合金在 750℃下的氧化动力学曲线。涂盐与未涂盐的合金在试验初期都出现了增重的趋势,但随着试验的进行,两种样品则出现了完全不同的趋势。未涂盐样品连续增重,并且符合抛物线规律,说明在高温下,具有保护作用的 Cr₂O₃ 形成,能有效阻止 O₂ 进一步氧化金属;随着氧化时间

延长,增重逐渐平缓,进入稳定阶段;到 150h 后,增重达到 12.1mg · cm⁻²。而表面涂有 NaCl 的样品,在第一个周期之后,样品由增重变为失重,且失重继续增加;试验过程中发现氧化层局部剥落造成明显失重,到 150h 后,失重达到 19.1mg · cm⁻²。从动力学曲线看,在固态 NaCl 的作用下,多孔 NiCr 合金由于表面氧化膜剥落,不能有效保护基体,造成严重腐蚀,失重明显。

2 XRD表面分析

图 2 为多孔 NiCr 合金腐蚀前后的 XRD 图谱,为了更好地分析腐蚀过程中腐蚀产物的生成,本试验还选取了涂盐样品经过一个腐蚀周期后进行 XRD 分析。可以看出,原始样品为 Ni 基固溶体。未涂盐样品经过 150h 高温氧化处理后,生成了 Cr₂O₃

层,因此在氧化后期,氧化增重不明显。而表面涂有 NaCl 的样品在经过一个周期的腐蚀后,表面除了有 Cr₂O₃、NiO 外,还有少量的 Na₂CrO₄,这说明在低于 NaCl 熔点的温度下,固态 NaCl 也能够腐蚀 NiCr 合金,并有少量 Na₂CrO₄ 生成。随着腐蚀时间的延长,腐蚀加剧, Ni 基固溶体的衍射峰降低, NiO 和 Cr₂O₃ 的峰加强,少量的 NiCrO₄ 衍射峰出现。NiO、Cr₂O₃ 和 NiCrO₄ 成为热腐蚀过程中生成的表面氧化物。

3 腐蚀后表面及截面形貌分析

图 3 是多孔 NiCr 合金在经过 750℃ 氧化 150h 后的表面及截面图片。表 1 是电镜图片中标出区域 EDS 结果分析。如图 3(a)所示,未涂盐样品表面完整,结合 EDS 及 XRD 分析可知表面为颗粒状

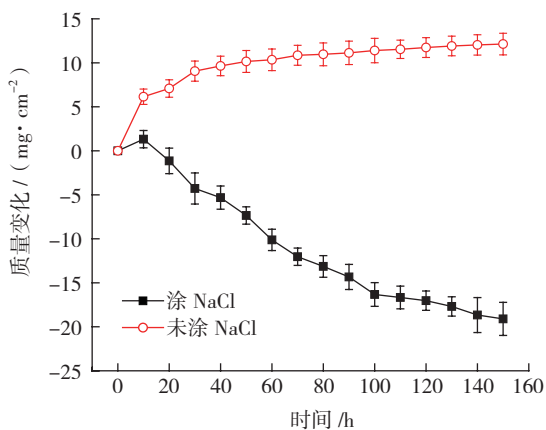


图1 涂盐与未涂盐多孔NiCr在750℃下腐蚀曲线

Fig.1 Corrosion kinetic curves of porous NiCr alloy with or without NaCl at 750℃

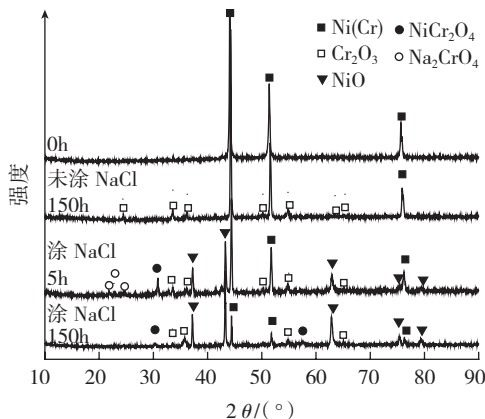


图2 涂盐与未涂盐多孔NiCr在750℃下腐蚀前后XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of porous NiCr alloy with or without NaCl at 750℃

表1 电镜图片中标出区域EDS结果分析 (质量分数) %

区域	O	Ni	Cr
1	33.44	4.68	61.88
2	41.91	3.66	54.43
3	26.42	65.62	7.96
4	28.83	9.13	62.05

的 Cr_2O_3 。可以看到,细小颗粒状的 Cr_2O_3 较为致密地覆盖在 NiCr 合金表面,从而使样品在氧化后期增重缓慢。这层致密的氧化膜能有效防止合金被进一步氧化。图 3 (b) 为该样品的截面形貌,由于样品有类似涂层的多孔结构,这些孔洞为 O_2 进入样品内部提供了通道,造成 NiCr 合金的内部氧化,并在这些孔洞周围形成 Cr_2O_3 ,防止 O_2 的进一步扩散。由此可见, Cr 元素在 NiCr 合金高温抗氧化的过程中起到了相当重要的作用。

与多孔 NiCr 合金的高温氧化相比,经过 NaCl 沉积盐腐蚀 150h 后,表面并没有形成致密的 Cr_2O_3 保护膜。如图 3 (c) 所示,表面主要是细

小的 Cr_2O_3 颗粒组成的瘤状氧化物以及较为平整的 NiO,且表面氧化物剥落严重。由图 3 (d) 截面图中可以明显观察到,经过 NaCl 的腐蚀,除了内部发生明显的氧化外,表面生成一层较厚的氧化膜。但这层氧化膜较为疏松,且部分区域出现较为明显的开裂和剥落。很明显,这样疏松易剥落的氧化膜并不能有效地保护 NiCr 合金,致使 NiCr 合金连续失重。

4 腐蚀机理分析

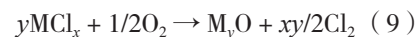
多孔 NiCr 合金在空气中氧化时能形成致密的 Cr_2O_3 保护膜,有较好的抗氧化性。但当多孔 NiCr 表面覆盖 NaCl 盐膜时, Cr_2O_3 不能有效地保护到 NiCr 合金基体, Ni 也因此氧化,从而在表面形成 NiO 以及 NiCr_2O_4 。

为了进一步探明 NaCl 在低于其熔点的温度下腐蚀 NiCr 合金的机理,进行了纯 Ni、纯 Cr 以及 NiCr 合金与 NaCl 在 750℃ 的空气气氛下 TG-DSC 热分析试验,其结果如图 4 所示。从图 4 (a) 中可以看出,对添加 NaCl 与未添加 NaCl 的 Ni, TG-DSC 曲线趋势基本一致,说明 NaCl 和纯 Ni 不会发生反应,纯 Ni 在此温

度下不会被 NaCl 腐蚀。而图 4 (b) 中所示的结果表明, Cr 与 Ni 不同,在添加 NaCl 后, Cr 的氧化增重由 4% 增加到 25%。在第一阶段,即 420℃ 以下, Cr 的氧化曲线与腐蚀曲线基本重合,即 Cr 不与 NaCl 反应;到第二阶段, NaCl 开始腐蚀金属,氧化剧烈,重量迅速增加达到峰值;进入第三阶段,质量稍微下降,并进入稳定阶段,推测是由于腐蚀过程中生成了易挥发的氯化物挥发引起失重。图 4 (c) 为 NiCr 合金以及该合金添加 NaCl 的 TG-DSC 结果。NaCl 能加速 NiCr 合金的氧化。与纯 Cr 不同的是, NaCl 腐蚀起始温度高于纯 Cr,为 700℃。

曾有学者认为固态 NaCl 加速腐蚀 Ni 的机理如表 2 中的(1)~(4) 反应式^[12-13]。热力学计算表明,这些反应式的 $\Delta G_{750^\circ\text{C}}$ 为正值,说明这些反应在热力学上是不会发生的, Ni 与 NaCl 的 TG-DSC 热分析试验也证明了这一点。因此,纯 Ni 在 NaCl 存在的条件下只发生了氧化反应,如反应式(5) 所示。

反应(6) 为文献[14] 报道的 NaCl 加速 Cr 腐蚀机理,主要是因为 NaCl 能够与起保护作用的 Cr_2O_3 反应。但热力学计算表明,该反应在此温度的吉布斯自由能为正值。因此,推测固态 NaCl 腐蚀 NiCr 合金是能够通过其他方式进行的。如反应式(7) 所示, NaCl 直接腐蚀 NiCr 合金中的 Cr 元素,并生成具有腐蚀性的 Cl_2 。由于合金为类似涂层的多孔结构, Cl_2 能够进入 NiCr 合金内部,发生如下的氯化-氧化反应:



式中, M 为合金中的 Ni 和 Cr。由此推测, NiCr 多孔合金中腐蚀初期主要是由于 NaCl 腐蚀了 Cr 元素,并生成了 Cl_2 , Cl_2 进一步与金属发生氯化反应,生成易挥发的 NiCl_2 、 CrCl_2 和 CrCl_3 。易挥发的 NiCl_2 、 CrCl_2 和

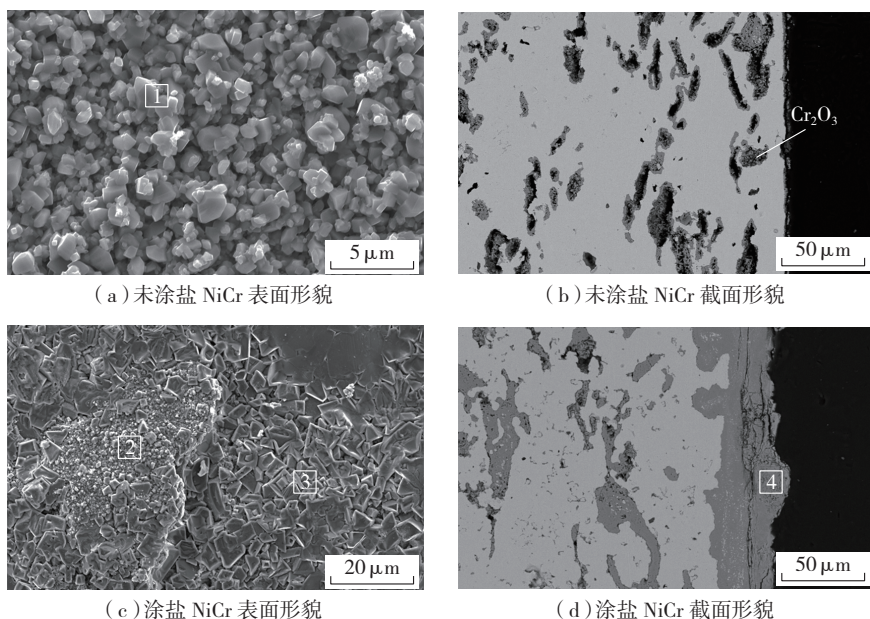
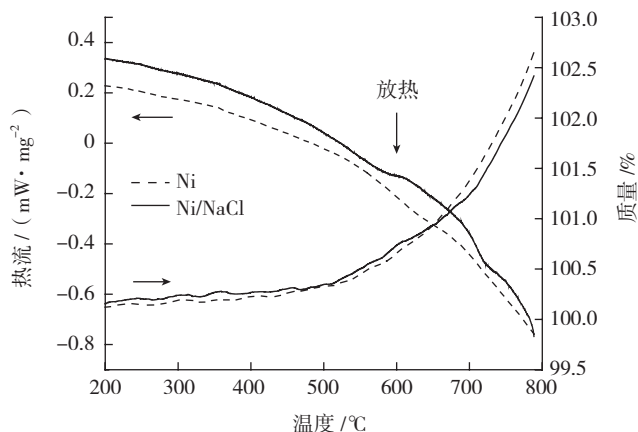
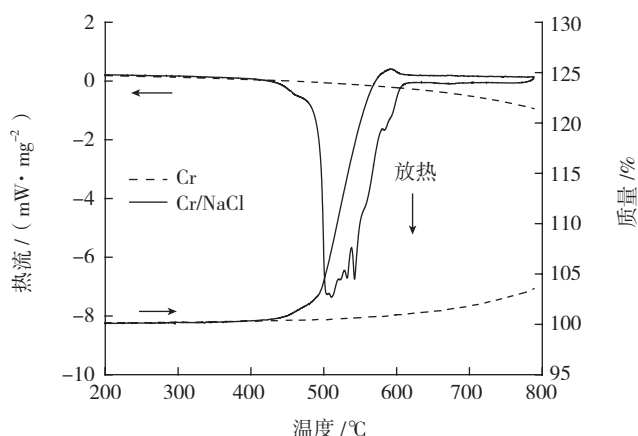


图3 多孔NiCr合金750℃腐蚀150h后表面及截面形貌

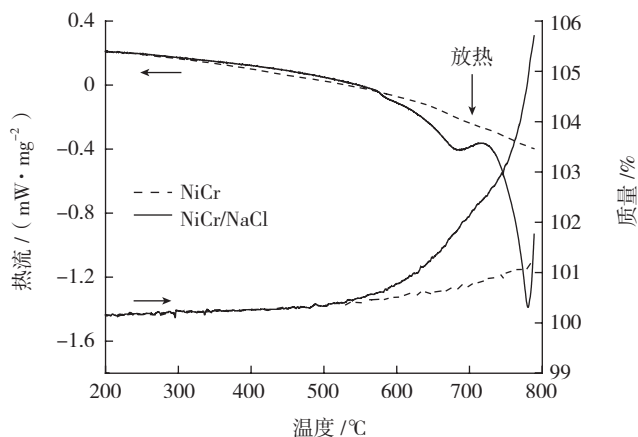
Fig.3 Surface and cross sectional morphologies of porous NiCr alloy with or without NaCl at 750℃ for 150h



(a) Ni 添加 NaCl 的 TG-DSC 分析



(b) Cr 添加 NaCl 的 TG-DSC 分析



(c) NiCr 添加 NaCl 的 TG-DSC 分析

图4 Ni、Cr以及NiCr添加NaCl的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of Ni, Cr and NiCr with or without NaCl

CrCl₃ 在腐蚀过程中持续生成并聚集,最终导致氧化膜开裂。在它们向外挥发释放的过程中破坏了氧化膜的完整性,从而加剧 NiCr 合金的腐蚀。在较高的氧分压下,这些氯化物

在金属表面转变为氧化物并重新释放出 Cl₂。这也解释了经 NaCl 腐蚀后,样品表面有大量的 NiO 和 NiCr₂O₄。重新释放出的 Cl₂ 又再一次与金属发生氯化反应,生成氯化物。

表2 腐蚀过程可能发生的反应及其吉布斯自由能

	反应	$\Delta G_{750^\circ\text{C}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
(1)	$2\text{Ni} + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{NaCl} = 2\text{NiCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{O}$	412
(2)	$\text{Ni} + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl} = \text{NiO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Cl}_2(\text{g})$	212
(3)	$\text{NiO} + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{O} + \text{NiCl}_2$	353
(4)	$\text{Ni} + 2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{NiCl}_2(\text{g})$	519
(5)	$2\text{Ni} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NiO}$	-293
(6)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{NaCl} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cl}_2(\text{g})$	170
(7)	$\text{Cr} + 2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Cl}_2(\text{g})$	-347

分析可知, NiCr 合金的热腐蚀是氯化氧化共存的过程。初始阶段依靠 NaCl 与 Cr 元素反应引发合金的循环腐蚀,使整个腐蚀过程不断进行。NiCr 合金就是在这种氯化-氧化机制下被腐蚀的。

结论

通过粉末烧结法制备了涂层结构的多孔 80Ni20Cr 合金,研究了其在 750°C 空气气氛中的 NaCl 热腐蚀行为,主要结论如下:

(1) 多孔 80Ni20Cr 合金在 750°C 高温氧化的过程中,表面及孔洞周围形成致密的 Cr₂O₃,能够有效防止 NiCr 被进一步氧化。

(2) NaCl 沉积盐引起多孔 80Ni20Cr 合金在 750°C 空气中发生严重腐蚀。腐蚀过程中生成氯化物挥发导致表面氧化膜疏松,发生剥落。

(3) NaCl 热腐蚀过程是氯化-氧化共存的循环机制。NaCl 优先腐蚀 Cr 元素并引发整个合金的循环氯化-氧化反应,加速材料的氧化。

参考文献

- [1] RAJENDRAN R. Gas turbine coatings — an overview[J]. Engineering Failure Analysis, 2012,26:355-369.

- [2] FARAOUN H I, GROSDIDIER T, SEICHEPINE J, et al. Improvement of thermally sprayed abradable coating by microstructure control[J]. Surface and Coatings Technology, 2006,201(6):2303-2312.
- [3] DORFMAN M, ERNING U, MALLON J. Gas turbines use "abradable" coatings for clearance-control seals[J]. Sealing Technology, 2002,2002(1):7-8.
- [4] 许存官. 航空发动机可磨耗封严涂层耐蚀性及其腐蚀机理的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2011.
- XU Cungan. The study on the corrosion behavior and mechanism of the abradable coatings used in aircraft engines[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2011.
- [5] SHINATA Y, TAKAHASHI F, HASHIURA K. NaCl-induced hot corrosion of stainless steels[J]. Materials Science and Engineering, 1987,87:399-405.
- [6] 张峰. 航空发动机耐腐蚀可磨耗封严涂层的研制及性能研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2014.
- ZHANG Feng. Preparation and properties of corrosion resistance abradable seal coating used in aircraft engines[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [7] XU C, DU L, YANG B, et al. The effect of Al content on the galvanic corrosion behaviour of coupled Ni/graphite and Ni-Al coatings[J]. Corrosion Science, 2011,53(6):2066-2074.
- [8] XU C, DU L, YANG B, et al. Study on salt spray corrosion of Ni-graphite abradable coating with 80Ni20Al and 96NiCr-4Al as bonding layers[J]. Surface and Coatings Technology, 2011,205(17-18):4154-4161.
- [9] MA J, JIANG S M, GONG J, et al. Hot corrosion properties of composite coatings in the presence of NaCl at 700°C and 900°C [J]. Corrosion Science, 2013,70:29-36.
- [10] SHU Y H, WANG F, WU W T. Synergistic effect of NaCl and water vapor on the corrosion of 1Cr-11Ni-2W-2Mo-V steel at 500-700°C [J]. Oxidation of Metals, 1999,51(1-2):97-110.
- [11] 舒勇华, 王福会, 吴维毅. NaCl 盐膜和水蒸气对纯 Cr 腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(2):24-32.
- SHU Yonghua, WANG Fuhui, WU Weitao. Effect of NaCl deposit and water vapor on the corrosion of pure Cr[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 20(2):4-32.
- [12] 王磊, 马颖澈, 高明, 等. NaCl 沉积盐引起的 1Cr25Ni20Si2 合金在 700°C ~ 900°C 的腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007,27(2):87-91.
- WANG Lei, MA Yingche, GAO Ming, et al. NaCl induced corrosion of febased alloy 1Cr25Ni20Si2 at 700 °C -900 °C in air[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 27(2): 87-91.
- [13] 雷冰. 航空发动机封严涂层腐蚀行为及防护技术研究 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2014.
- LEI Bing. Study on the corrosion behavior and protection technology of abradable coatings used in aeroengines[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [14] SHU Y H, WANG F H, WU W T. Corrosion behavior of pure Cr with a solid NaCl deposit in O₂ plus water vapor[J]. Oxidation of Metals, 2000,54(5-6):457-471.
- 通讯作者: 张伟刚, 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室研究员, 主要研究方向为高温复合材料与涂层技术, E-mail:wgzhang@ipe.ac.cn.

Hot Corrosion of Porous NiCr Alloy With NaCl Deposit at 750°C

CHEN Lingyun^{1,2}, LAN Hao², HUANG Chuanbing², YANG Bin^{1,3}, FANG Shige², ZHANG Weigang²

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

[ABSTRACT] In order to elucidate NaCl-induced hot corrosion of NiCr-based abradable coatings in high-pressure compressor, the porous 80Ni20Cr alloy was prepared by powder metallurgic process. The hot corrosion of porous NiCr alloy with NaCl deposit at 750°C was investigated by SEM, EDS and XRD. Results show that NaCl accelerates the oxidation of NiCr alloy by preventing the formation of continuous and compact Cr₂O₃. And cracks can be observed in the oxide scale which consists of Cr₂O₃, NiO and NiCr₂O₄. Furthermore, the corrosion mechanism is also discussed by TG-DSC and thermodynamics calculations. Cr could react with NaCl, accelerating the corrosion of NiCr porous alloy by chlorination and oxidation.

Keywords: NaCl; Hot corrosion; Coating; Porous NiCr alloy

(责编 大漠)