

DD15 单晶高温合金 900 °C 的热腐蚀性能

史振学, 刘世忠, 赵金乾, 王效光, 杨万鹏

(北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 在高温梯度真空定向凝固炉中制备了第四代单晶高温合金DD15, 在900 °C下研究了DD15单晶高温合金热腐蚀性能。采用扫描电镜、X射线衍射仪、能谱分析仪对腐蚀产物进行了分析。结果表明, DD15合金铸态组织由枝晶组成, 枝晶间存在大量共晶组织。合金经过热处理后, 获得立方化较好的 γ' 相组织。腐蚀过程中, 腐蚀均匀、无剥落、无腐蚀坑。开始时腐蚀速率稍大, 随着时间增加, 腐蚀速率逐渐降低。燃气腐蚀条件下, 合金100 h的平均腐蚀速率非常低, DD15合金具有优异的热腐蚀性能。腐蚀100 h后产物分为三层, 外层为不规则棱形、紧密排列的NiO, 中间为混合氧化物, 内层为硫化物。内层中有薄片的NiS生成。

关键词: 单晶高温合金; DD15; 热腐蚀性能

镍基单晶高温合金具有优良的综合性能, 是目前制造先进航空发动机涡轮叶片的关键材料^[1-3]。高温合金热腐蚀是一种重要的损伤形式, 人们在几十年前就已经认识到其重要性^[4]。热腐蚀是指合金在含硫燃气和含盐服役条件, 硫酸盐沉积在合金表面, 导致合金氧化加速的现象, 它对零件产生的损伤比单纯高温氧化作用要严重得多, 常常使零件的服役寿命大幅度减少^[5]。目前国内外研究了多种试验方法对合金热腐蚀性能进行评价分析, 选择能代表服役条件的试验是获得确切评价合金性能优劣的必要条件。所采用的试验应是一种恰当有效、准确客观的实验室评价体系, 尽可能与零件服役环境接近^[6]。目前, 公开文献中大部分高温合金热腐蚀性能的试验为合金表面涂盐的方法^[7-10], 这种方法不能反应零件的真实热腐蚀环境和性能。北京航空材料研究院建立了高温合金热腐蚀性能的评价方式, 能够较好地模拟发动机热部件工作环境, 适用于航空发动机涡轮叶片材料的热腐蚀性能评价。为满足新一代航空发动机涡轮叶片高承温能力的需求, 北京航空材料研究院研制了第四代单晶高温合金DD15, 合金具有优异的组织稳定性, 具有良好的拉伸性能、持久性能、蠕变性能和铸造工艺性能, 1 100 °C/140 MPa的持久性能优于美国的EPM-102合金^[11]。合金热腐蚀过程与其化学成分密切相关, 为促进DD15单晶高温合金的应用, 有必要开展合金的热腐蚀行为研究。

1 试样制备和试验方法

试验所用材料为Ni-Cr-Co-Mo-W-Ta-Nb-Re-Ru-Al-Hf-Y-C系镍基第四代单晶高温合金DD15。采用3.5 mm/min的抽拉速率在真空高梯度定向凝固炉(HRS)中制备单晶高温合金试棒。用X射线极图分析法测试单晶试棒的晶体取向偏离度, 单晶合金试棒的[001]结晶取向与主应力轴方向的偏差在15°以内。试棒经均匀化处理+1 335 °C/5 h, AC +1 140 °C/4 h, AC + 870 °C/24 h, AC标准热处理后, 分别机械加工5个 $\Phi 5$ mm × 60 mm的圆柱试样和3个10 mm × 10 mm × 1.5 mm薄片试样。圆柱试样进行性能测试求值, 薄片试样分别进行X射线衍射、表面形貌和截面形貌分析。所有试样表面抛光后用酒精清洗表面, 按HB 7740-2004标准要求进行试验, 腐蚀装置见图

作者简介:

史振学(1975-), 男, 博士, 高级工程师, 从事单晶高温合金研究。E-mail:shizhenxue@126.com

中图分类号: TG132.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)07-0828-05

基金项目:

国防基金项目资助(9140A18040115HK51248)。

收稿日期:

2020-04-06 收到初稿,

2020-05-03 收到修订稿。

1. 试验在900 ℃下进行,海水的浓度为0.000 2%,燃油和海水的流速都为0.2 L/h,油气比为1/45。对圆柱试样每25 h称量一次,试验100 h称重后,碱洗呈现金属色后再称重。试验结果取5个试样的平均值。薄片试样不称量和碱洗,腐蚀100 h后,表面形貌、截面形貌采用扫描电镜进行分析,腐蚀产物用XRD进行分析。

2 试验结果与分析

2.1 合金组织

图2为DD15合金组织。由图1可以看出,合金定向凝固过程中以枝晶方式生长,形成“十”字形的枝晶组织,一次枝晶均匀分布,二次枝晶平行排列,其一次枝晶间距约为270 μm。由于四代单晶合金元素含量较大,枝晶间存在大量共晶组织。合金经过固溶、高温时效和低温时效处理后,消除了粗大γ'相和共晶组织,获得立方化较好的γ'相组织。

2.2 腐蚀性能

合金900 ℃的热腐蚀性能见表1。由表1可以看出,腐蚀过程中,腐蚀产物无剥落现象,合金试样一直在增重状态,开始时腐蚀速率稍大,随着时间增加,腐蚀速率逐渐降低。试验早期,腐蚀产物形成于试样表面,逐渐覆盖整个试样表面,具有较大增重速率,因而腐蚀速率较高。随着腐蚀的进行,腐蚀表面逐渐向试样表面以下进行,腐蚀试验的进程由表面反应过程控制逐渐转变为由扩散过程控制,由于腐蚀产物在试样表面的保护作用,热腐蚀速率逐渐下降^[12]。试样腐蚀不同时间后表面腐蚀均匀,无腐蚀坑。从总体上来看,合金100 h的平均腐蚀速率都非常低,DD15合金具有优异的热腐蚀性能。

2.3 腐蚀物相分析

对腐蚀100 h后的薄片试样进行能谱分析和XRD物相分析,结果分别见图3和图4。由图3可以看出,试样

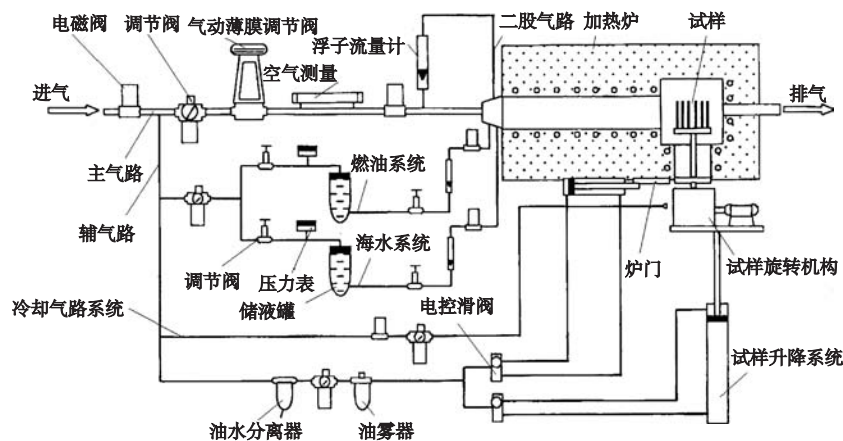
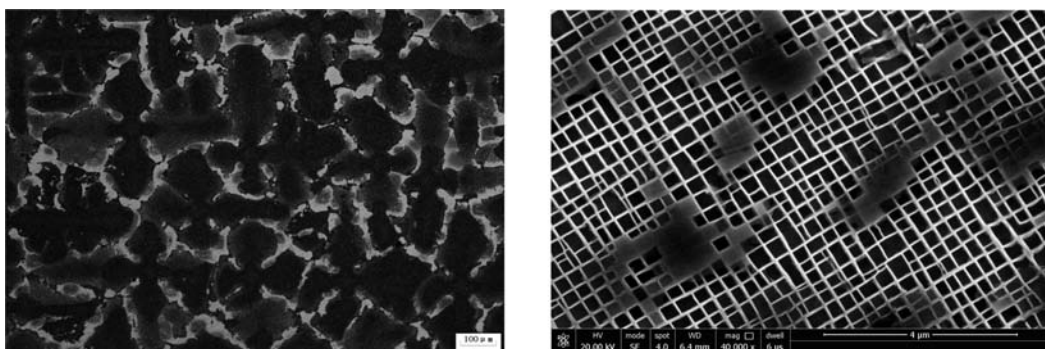


图1 腐蚀装置图

Fig. 1 Sketch of gas hot corrosion test facility



(a) 铸态枝晶组织

(b) 热处理组织

图2 DD15合金的显微组织

Fig. 2 Microstructure of DD15 alloy in as-cast and heat treatment conditions

表面含有O、Cr、Ni、Ta、Al和少量Ru元素。通过图4的衍射图谱，结合能谱分析的元素种类，可以得出试样表面的腐蚀产物为NiO、Al₂O₃、Ta₂O₅和NiAl₂O₄。

2.4 产物形貌

图5为DD15合金薄片试样腐蚀100 h后的表面形貌。由图看出，腐蚀100 h后合金表面为棱形不规则的腐蚀产物，放大倍数下可见棱形颗粒紧密地排列在一起，根据文献[6]研究结果，结合能谱分析可判断棱形颗粒为NiO，这与单晶高温合金高温氧化表面形成氧化物形貌不同，氧化形成的NiO的形貌为球形^[13]。从腐蚀试样宏观上看，腐蚀产物完好地覆盖在试样表面，无剥落现象发生。

图6为薄片试样的截面形貌。由图6可以看出，试样表面的腐蚀产物厚度约为80 μm，产物为三层，外层和内层较厚、颜色较深，中间层厚度较小、颜色较浅，内层中存在薄片状析出物。内层下为立方化较好的γ'相，与高温氧化试样中靠近氧化皮基体中出现的γ'相减少区或无γ'相区形貌特征不同^[13]。基体中无内氧化和内硫化现象产生。用扫描电镜中的能谱对

每层产物和内层中薄片状析出物分别进行分析，结果见表2。可以看出，外层由混合氧化物组成，主要含有NiO、Al₂O₃、CrO，中间层为Ni、Al、Ta和Co的混合氧化物和尖晶石相NiAl₂O₄。内层为硫化物，不含O元素。内层中薄片状析出物含S较高，主要含有S和Ni元素，可判断薄片状物为NiS^[14]。由于试样表面的产物较厚，XRD分析没能检测出硫化物。

表1 合金在900 °C的热腐蚀性能
Table 1 Hot corrosion property of alloy

试验时间/h	试样形貌	重量变化 /(g·m ⁻²)	腐蚀速率 /(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
25	灰黑色	4.229 3	0.169 16
	无剥落		
50	灰黑色	5.588 1	0.111 76
	无剥落		
75	灰黑色	6.471 3	0.086 28
	无剥落		
100	灰黑色	7.099 8	0.071 00
	无剥落		
碱洗(失重)	金属色	20.891 7	0.208 92

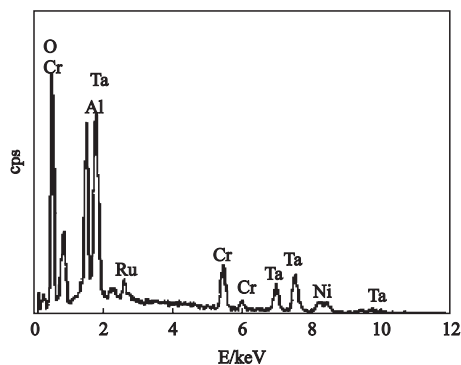


图3 合金试样热腐蚀100 h后的能谱

Fig. 3 EDX analysis of corrosion layer of alloy sample after hot corrosion for 100 h

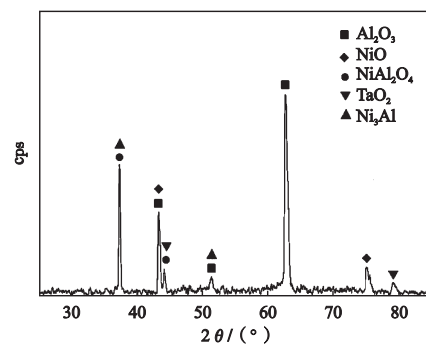
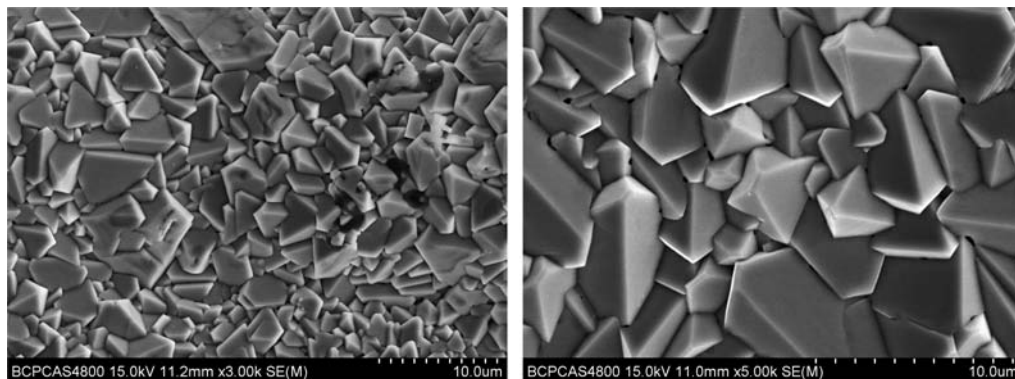


图4 热腐蚀100 h试样的X射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of corrosion layer after hot corrosion for 100 h



(a) 低倍

(b) 高倍

图5 合金试样热腐蚀100 h后的表面形貌

Fig. 5 SEM morphologies of surface of alloy after hot corrosion for 100 h

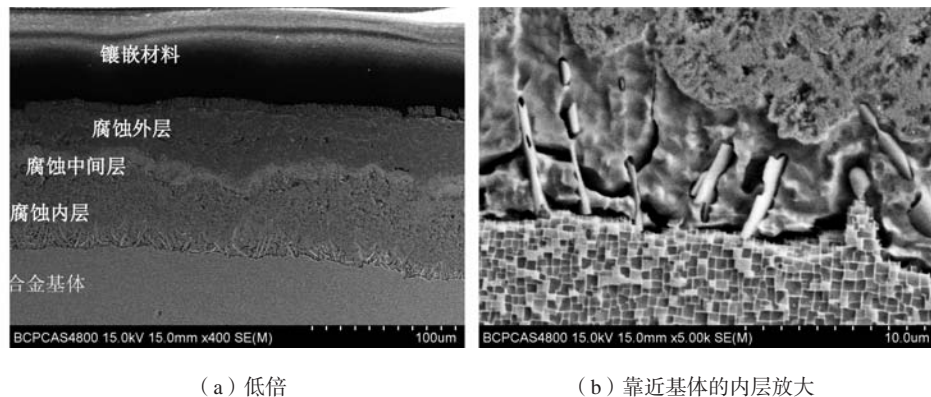


图6 试样热腐蚀100 h后的截面形貌

Fig. 6 Section microstructure of sample after hot corrosion for 100 h

表2 合金腐蚀100 h后腐蚀产物的化学成分
Table 2 Chemical composition of corrosion layer after hot corrosion for 100 h

元素	S	O	Al	Co	Cr	Ta	Ru	Ni	$w_B / \%$
外层	-	29.4	12.5	2.7	3.4	4.1	1.6	余量	
中间层	-	20.6	11.2	4.6	10.7	2.1		余量	
内层	2.1	-	2.8	7.5	2.8			余量	
片状析出物	10.4				4.3	15.1		余量	

2.5 腐蚀机理分析

很多文献研究表明,造成发动机高温合金叶片发生热腐蚀损伤为氯化钠和硫酸钠等介质^[5-8]。这些介质在高温环境下以气、液、固态不同的形式覆盖在叶片表面,产生腐蚀^[4]。在腐蚀试验中,燃油中含有硫元素,燃油燃烧过程中生成二氧化硫或三氧化硫。而通入的海水中含有氯化钠,二氧化硫或三氧化硫与氯化钠反应生成硫酸钠。硫酸钠含有 Na_2O 碱性组分与 SO_3 酸性组分。高温合金表面高温下首先发生氧化反应,生成氧化物,然后氧化物在硫酸钠的介质中,它是否能够稳定存在由 Na_2O 、 SO_3 及氧分压大小来决定。当高温合金叶片表面氧化物不断形成时,与氧化物接触的硫酸钠中氧分压逐渐降低,而 SO_3 分压逐渐升高。为了保持其物理化学平衡, SO_3 分解生成硫原子。硫原子穿过合金表面的氧化物与基体发生化学反应,生成硫化

物。除此以外,也可产生碱性熔融腐蚀和酸性熔融腐蚀,加速合金的氧化速率和腐蚀速率^[4]。

3 结论

(1) DD15合金铸态组织由枝晶组成,枝晶间存在的大量共晶组织。合金经过热处理后,获得立方化较好的 γ' 相组织。

(2) 腐蚀过程中,腐蚀均匀、无剥落、无腐蚀坑。开始时腐蚀速率稍大,随着时间增加,腐蚀速率逐渐降低。燃气腐蚀条件下,合金100 h的平均腐蚀速率非常低,DD15合金具有优异的热腐蚀性能。

(3) 腐蚀100 h后产物分为三层,外层为不规则棱形、紧密排列的 NiO ,中间为混合氧化物,内层为硫化物。内层中有薄片的 NiS 生成。

参考文献:

- [1] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications [J]. Aerospace Science Technology, 1999 (3): 513-523.
- [2] 史振学,刘世忠.一种单晶高温合金的冲击断裂机制研究[J].铸造,2016,65(3):276-279.
- [3] 史振学,刘世忠,王效光,等.一种单晶高温合金的高温抗氧化性能研究[J].铸造,2015,64(4):339-342.
- [4] 西姆斯. CT. 高温合金[M]. 赵杰译,大连:大连理工大学出版社,1991:209-210.
- [5] 隆小庆. 航空发动机高温部件热腐蚀机理的探讨[J]. 全面腐蚀控制,2003,17(2):9-14.
- [6] 王理,刘春阳,韩振宇,等. 燃气轮机涡轮零部件及材料热腐蚀行为与评价方法研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2011,31(5):499-403.

- [7] 于忠锋, 郑志, 刘恩泽, 等. 低偏析高强抗热腐蚀DZ68合金的初步研究 [J]. 金属学报, 2007, 43 (6): 653-658.
- [8] 李云, 郭建亭, 袁超, 等. 镍基铸造高温合金K35的热腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25 (4): 250-255.
- [9] 赵双群, 谢锡善. 新型Ni-Cr-Co基高温合金的热腐蚀行为 [J]. 材料科学与工艺, 2006, 14 (5): 506-509.
- [10] LI M H, SUN X F, HU W Y, et al. Hot corrosion of a single crystal Ni-base superalloy by Na-salts at 900 °C [J]. Oxidation of Metal, 2006, 65: 137-150.
- [11] 刘世忠, 史振学, 李嘉荣. 第四代单晶高温合金DD15 [C] //第十四届中国高温合金年会论文集, 冶金工业出版社, 2019: 459-462.
- [12] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [13] SHI Z X, LI J R, LIU S Z, et al. Isothermal oxidation behavior of single crystal superalloy DD6 [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22 (5): 534-538.
- [14] SHI Z X, LIU S Z, WANG X G, et al. The gas hot corrosion resistance of DD9 single crystal superalloy at 900 °C [J]. Materials Science Forum, 2016, 849: 463-467.

Hot Corrosion Behavior of DD15 Single Crystal Superalloy at 900 °C

SHI Zhen-xue, LIU Shi-zhong, ZHAO Jin-qian, WANG Xiao-guang, YANG Wan-peng

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

The fourth generation single crystal superalloy DD15 was cast in the directionally solidified furnace. The hot corrosion behavior at 900 °C of the alloy was studied. Morphology of corrosion layer was examined by SEM and their composition was analyzed by XRD and EDS. The results show that the as-cast microstructure of DD15 alloy is composed of dendrites; there is a large amount of eutectic in the interdendrite area. The regularly cubical γ' phase was obtained after heat treatment. In the process of corrosion, the corrosion was uniform without spalling and corrosion pits. The hot corrosion rate at 900 °C was relatively higher in initial stage, and then gradually decreased with increasing time. The corrosion speed under the condition of gas corrosion was very slow during the corrosion test of 100 h, thereby DD15 alloy has excellent gas hot corrosion resistance. The corrosion scale is made up of an outer NiO layer, an intermediate layer, mainly composed of oxide mixture, and inner sulfide layer. The flake phase NiS may be formed in someplace of the sulfide layer.

Key words:

single crystal superalloy; DD15; hot corrosion properties