NiCoCrAlY 涂层的抗中性盐雾腐蚀性能

刘英坤^{1,2},陈和兴²,余志明¹,邓畅光²,刘凤举¹

(1. 中南大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院,广东广州 510651)

摘 要:通过中性盐雾腐蚀试验研究了低膨胀高温合金 GH907 基体上采用低压等离子喷涂制 备的 NiCoCrAlY涂层和 NiCr 涂层的抗腐蚀性能,并对其腐蚀形貌与产物进行了分析。结果表 明:盐雾腐蚀 500 h 后,NiCoCrAlY涂层表面出现了失光变色,在表面出现了几个无破坏性的腐蚀 坑,涂层表面大部分仍保持较好的完整性,其腐蚀等级仅下降到9级;而 NiCr 涂层的表面出现了较 多的腐蚀斑点,涂层的完整性已经被破坏,涂层表面产生了腐蚀裂纹,其腐蚀等级下降到4级;腐蚀 产物主要为镍、铁、钴等的氧化物,NiCoCrAlY涂层表现出较强的抗中性盐雾腐蚀性能。

关键词: 中性盐雾腐蚀: NiCoCrAlY涂层: 低压等离子喷涂(LPPS)

中图分类号: TG174.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-3738(2008)10-0052-04

Salt Spray Corrosion Performance of NiCoCrAlY Coating

LIU Ying kun^{1,2}, CHEN He-xing², YU Zhi ming¹, DENG Chang guang², LIU Feng ju¹

(1. Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract : The corrosion performance of NiCoCrAl Y coating obtained by LPPS (low pressure plasma spray) on low expansion GH907 superalloy was investigated by 500 h neutral salt spray testing in comparison with NiCr coating. The results showed that NiCoCrAl Y coating lost its gloss, a few corrosion pits were observed and most coating remained to be integral and smooth. Its corrosion grade only reduced to the 9th grade after 500 h testing. On the other hand, the integrity and uniformity of NiCr coating was damaged and some cracks appeared in the coating, and the corrosion grade was lowed to the 4th grade after testing for 500 h. The corrosion products were mainly composed of oxides of Ni, Fe, Co etc. The NiCoCrAl Y coating exhibited fairly good neutral salt spray corrosion resistance.

Key words : neutral salt spray corrosion ; NiCoCrAl Y coating ; low pressure plasma spray

0 引 言

NiCoCrAlY涂层具有较高的硬度、结合强度和 良好的抗高温氧化性能,通常应用在飞机发动机叶 片上作为抗高温氧化涂层,也可以用作热障涂层系 统的中间粘结层,具有十分重要的应用价值^[1,2]。 涂层中加入微量元素钇可以细化晶粒和钉扎氧化物 以提高涂层抗高温氧化性能,还可以加入少量的钽 以提高涂层的抗高温蠕变性能及在中温下的拉伸性 能^[3-5]。NiCoCrAlY涂层的制备方法主要有低压 等离子喷涂(LPPS)、化学气相沉积(CVD)和电子

收稿日期:2007-09-30;修订日期:2008-01-09 作者简介:刘英坤(1982-),女,河北晋州人,硕士研究生。 导师:余志明教授,陈和兴副教授 束物理气相沉积(EB-PVD)等。由于低压等离子喷涂在低压保护性气氛下焰流中的粒子具有较高的粒子速度,涂层可获得高的致密度和结合强度、氧化物含量低,因此得到广泛应用。

盐雾是悬浮在大气中含有氯化物的一种液体颗 粒,主要存在于海洋或者沿海地区。这些盐雾覆盖 到设备材料表面时,会对材料产生腐蚀,降低其使用 寿命,因此研究在自然大气环境下常温盐雾腐蚀对 涂层性能的影响具有十分重要的意义。中性盐雾腐 蚀试验就是模拟海洋环境中的大气腐蚀,将试样暴 露在一定浓度的食盐水雾中,对试样的耐腐蚀性能 进行评定。

对于 NiCoCrAl Y 涂层,目前国内外的研究人员 主要致力于其高温工作环境下的性能研究(如高温 氧化、热腐蚀等)^[1,6],而关于涂层在常温下的盐雾

· 52 ·

腐蚀性能的报道较少。由于飞机经常在沿海盐雾条件下使用,所以作者研究了 500 h 中性盐雾腐蚀条件下低膨胀高温合金 GH907 基体上低压等离子喷涂 NiCoCrAlY涂层的抗腐蚀性能,并与 L PPS 制备的 NiCr 涂层的抗腐蚀性能进行了对比。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

基体合金为 GH907,是一种以铁-钴镍为基,用 铌、钛沉淀强化的奥氏体高温合金^[7],由北京钢铁研 究总院高温材料研究所提供,尺寸为 190 mm ×85 mm ×1.45 mm。基体和涂层材料的化学成分见表 1。

表 1 基体和涂层材料的化学成分(质量分数/%)

 Tab. 1
 Chemical components of the matrix and

coatings(mass/ %)

材料	Ni	Co	Cr	Fe	Al	Ti	Nb	Y	Ta
基体	35 ~ 40	12 ~ 16	1.0	余量	0.2	1.3 ~ 1.8	4.3 ~ 5.2		
NiCoCrAl Y 涂层	余量	22 ~ 24	19 ~ 21		7.5 ~ 8.5			0.4 ~ 0.8	3.5 ~ 5.5
NiCr 涂层	80		20						

采用 L PPS 工艺制备涂层,其主要的工艺参数: 走枪速度 300 mm · s⁻¹,走枪间隔 15 mm,功率 43 kW,电压70 V,电流625 A,氩气流量65 L · min⁻¹, 氢气流量 4 L ·min⁻¹,喷距 250 mm。喷涂完后将 样品切成 ϕ 25.4 mm 的圆片试样,NiCoCrAl Y 涂层 的厚度约为 80 µm,NiCr 涂层的厚度约为 60 µm。 将 GH907、有 NiCr 涂层和有 NiCoCrAl Y 涂层的试 样分别记为 0[#]、1[#] 和 2[#]。

1.2 试验方法

将试样表面进行研磨、抛光。用封孔剂将测试 面以外的表面进行封孔,再将这些表面涂上油漆。 试样制备好以后,根据 GB/T 10125 - 1997 进行常 温盐雾腐蚀试验,腐蚀时间为 500 h,腐蚀液为质量 浓度(50 ±5)g·L⁻¹的 NaCl 溶液,其 p H 值控制在 $6.5 \sim 7.2$,盐雾箱的温度为(35 ±2) ,试验采用 24 h 连续喷雾。

用带能谱仪(EDS)的JeolJSM-5910型扫描电 镜(SEM)观察腐蚀不同时间的试样表面和横截面 的腐蚀形貌,并对腐蚀产物进行成为分析。按照 GB/T 6461 - 2002 对盐雾试验后的试样进行等级 评定。

2 试验结果与分析

2.1 盐雾腐蚀后涂层的形貌及腐蚀评级

基体的抗腐蚀性能最差,盐雾腐蚀5h后表面已 出现腐蚀斑点,72h后发现基体面出现剥落,而500h 后基体表面腐蚀面积已经超过50%,见图1(a)。 由图1可见,NiCr涂层腐蚀24h后开始产生点蚀,而



图 1 不同试样中性盐雾腐蚀不同时间的宏观形貌 Fig. 1 Macro images of different samples after neutral salt spray testing for different times

腐蚀 500 h 后,涂层并没有发生大面积腐蚀,只是在 点蚀处产生腐蚀加剧,且已可见涂层剥落;而 NiCoCrAlY涂层在腐蚀 250 h 后涂层表面变得粗 糙,腐蚀 300 h 后可以看到边缘有腐蚀产生,腐蚀 500 h 后边缘腐蚀加剧。这是因为在封孔的时候没 有密封好,使得腐蚀液从涂层与基体界面进入,产生 腐蚀。但除了个别腐蚀坑外,涂层的中心部位没有 明显变化,表明该涂层呈现良好的抗腐蚀性能;而未 经腐蚀的 NiCoCrAlY涂层的表面形貌见图 1(d)。

由图 2 可见,0[#] 试样经过 240 h 腐蚀后,其腐蚀 等级降到 0 级,说明基体的抗腐蚀能力较差;1[#] 试 样经过 500 h 后,腐蚀等级降到 4 级,抗腐蚀能力也 大大降低;而 2[#] 试样经过 500 h 腐蚀后,仅在涂层 表面发现个别腐蚀坑,腐蚀等级略有降低,仍为 9 级,仍然保持优异的抗腐蚀性能。

2.2 盐雾腐蚀后的 SEM 形貌

由图 3 可见,基体经过 500 h 的腐蚀后出现了 很多约几个微米宽的裂纹,纵横交错,使得基体产生 腐蚀剥落,表面聚集了很多腐蚀颗粒,其腐蚀产物主 要为铁的氧化物,还有一些镍、钴的氧化物和氯化物 见图4(a);NiCr涂层经过500 h腐蚀后,表面出现



了大量的细小颗粒腐蚀产物,腐蚀产物堆积产生细 小裂纹,使得涂层剥落,其腐蚀产物为镍、铁的氧化 物,还有少量的钴及铝的氧化物,见图 4(b);而 NiCoCrAlY涂层的抗腐蚀能力最好,腐蚀 250 h 后 涂层表面腐蚀坑较浅;腐蚀 500 h 后腐蚀坑变得较 深,但涂层表面看不到裂纹,腐蚀坑未对涂层造成破 坏性的影响;在喷涂时,粒子撞击到基体表面,形成 一个扁平的薄片,涂层其实是由很多这样的扁平状 的薄片叠加形成的见图 3(c),这势必会有些地方孔 隙较多,涂层较薄,在腐蚀的环境下,在这些孔隙多、 涂层薄的地方容易发生腐蚀。



Fig. 3 SEM morphologies of the coatings after neutral salt spray testing for different times

由图 5 可见,NiCoCrAl Y涂层腐蚀后在表面形 成了一个致密的 Al₂O₃ 层,这阻止了涂层的进一步 腐蚀。

由图 6 可见,基体材料腐蚀 500 h 后,在表面产 生的腐蚀产物向里面扩散,呈葡萄状,而且这些腐蚀 产物上也有裂纹形成,腐蚀深度 80~150 µm;NiCr 涂层的横截面上可见较浅的腐蚀坑,深约为 10 µm; NiCoCrAlY涂层表面仍然比较平整,仅看到一个腐 蚀坑,与 NiCr 涂层相比,其孔洞小,数量也少。由 于涂层中较大较多的涂层孔洞使得腐蚀液更容易穿 越涂层到达涂层与基体界面,从而腐蚀基体,这也是 NiCr 涂层比 NiCoCrAlY 涂层抗腐蚀性能差的一个 原因。

3 讨 论

由上述试验结果可见,基体在中性盐雾中的抗腐蚀性能较差;NiCr涂层对基体具备一定的抗腐蚀保护能力,但是经过较短时间盐雾腐蚀后仍会产生严重的点蚀;NiCoCrAlY涂层的抗盐雾腐蚀性能优异,经过500h的盐雾腐蚀,涂层表面没有出现明显的腐蚀,仍能保持良好的性能。

由文献[8]可知,金属在 NaCl 溶液中的腐蚀主 要是以氧的还原为阴极过程的腐蚀,即氧还原腐蚀

· 54 ·



或吸氧腐蚀。在腐蚀过程中,盐雾作为一种电解质 加速微电池的腐蚀作用,随着试样表面盐雾膜中氧 气的消耗,空气中的氧不断补充,使得腐蚀不断进 行。基体中铁的含量很高,铁易溶解在水中生成 Fe³⁺,Fe³⁺跟阴极的OH⁻生成Fe(OH)₃,Fe(OH)₃ 进一步水解成为 Fe₂O₃。当有 Cl⁻存在时,Fe³⁺与 Cl⁻结合成可溶解于水的 FeCl₃ 被不断吹下来的盐 雾冲走,使得腐蚀继续进行下去。随着腐蚀进行, Fe₂O₃膜越来越厚,致密的氧化物膜阻挡了Cl⁻进



入涂层,使得溶解干水的 FeCla 不能生成,涂层表面 就会聚集大量棕色的 Fe2O3,由于腐蚀产物的堆积 产生应力导致腐蚀裂纹形成。对于 NiCr 涂层,由 于铬的电位比镍的电位正,所以最先发生腐蚀的是 镍,它跟铁腐蚀的情况相同。由于涂层表面分布了 较多的空隙和孔洞,使得 Cl 可以很容易进入涂层 内部,甚至可以穿过涂层到达基体,一旦腐蚀介质进 入到涂层与基体界面,由于铁的电位比镍低,则由于 微电池作用而优先腐蚀铁。而对于 NiCoCrAl Y 涂 层来说,由于铝是一种很容易自钝化的金属,经高温 喷涂后已经发生氧化,涂层表面已生成了一层完整 的 Al₂O₃ 氧化膜。这层膜是极难腐蚀的,所以 Ni-CoCrAl Y涂层出现腐蚀坑的时间要比 NiCr 涂层出 现的时间晚很多,但当盐雾沉降在涂层表面时,Cl⁻ 会与氧化膜上的 OH^{-} 发生竞争吸附 .并与 Al^{3+} 逐 步生成可溶于水的 AlCl₃,促使金属离子溶入腐蚀 液中,从而也会在NiCoCrAlY涂层表面逐步形成腐 蚀坑。



图 6 500 h 中性盐雾腐蚀后不同试样基体与涂层横截面的 SEM 形貌

- Fig. 6 SEM morphologies of the cross section of coatings and matrix after 500h neutral salt spray test
- 4 结 论

(1) 经过 500 h 中性盐雾腐蚀后, NiCoCrAlY 涂层表面仅产生几个腐蚀坑,腐蚀等级下降到9级, 具有良好的抗腐蚀性能;NiCr 涂层产生了严重的点 蚀,腐蚀等级降到 4 级,抗腐蚀性能大大降低;没有 涂层保护的 GH907 基体腐蚀面积已超过 50 %,材 料已经完全失效。 (下转第 59 页) 仍有一定的差异。这是因为复合材料的导热性能取 决于LLDPE 基体和 AIN 的性质、颗粒形态、粒径及 表面性能,此外 AIN 也会影响 LLDPE 的结晶度, Agari 模型并没有考虑这些因素,所以存在一定的 误差。同时可见,当 AIN 的质量分数在 0%~10% 时,试验值与 Agari 模型的理论值较为接近;而当质 量分数大于 10%时,试验值与 Agari 模型的理论值 相差较大。所以 Agari 模型也只适合于低填充情况 (0%~10%),对于高填充情况,使用该公式误差也 较大。



图 7 AIN LLDPE 复合材料导热系数试验值与计算值的比较 Fig. 7 The comparison curves of experimental and calculated data of AIN LLDPE composites

3 结 论

AIN 经 NDZ-105 处理后,制备出的 AIN/LL-DPE 复合材料的导热性能得到提高,且导热性能随 着 AIN 含量的增加而增加,当 AIN 的质量分数为 50%时,导热系数为0.8834W ·(mK)⁻¹,约为纯

(上接第 55 页)

(2) NiCoCrAlY涂层抗腐蚀性能优异是因为 在涂层表面形成了连续的 Al₂O₃氧化膜,可阻止腐 蚀的继续进行。

参考文献:

- Mobarra R, Jafari A H, Karaminezhaad M. Hot corrosion behavior of NiCoCrAl Y coatings on IN738LC [J]. Suface & Coatings Technology ,2006 ,96/97:10 - 15.
- [2] 项 民,张 琦,骆军华. 盐雾腐蚀对 NiCoCrAlY 涂层性能的影响[J]. 北京航空航天大学学报,2004,30(10):1017-1020.
- [3] Taylor T A, Walsh P N. Thermal expansion of NiCoCrAl Y coatings[J]. Suface & Coatings Technology, 2004, 177/178:

LLDPE的3倍;同时,AIN的加入能起到异相晶核 作用,促使复合材料的结晶度提高。

参考文献:

- [1] 朱东生,王忠民,林琳,等. 导热高分子材料研究进展[J]. 工 程热物理学报,1999,20(1):94 - 97.
- [2] 秦明礼,曲选辉,林健凉,等. 氮化铝陶瓷研究和进展[J]. 稀有 金属材料与工程,2002,31(1):8 - 12.
- [3] Dai Xiaming, Li Qingfeng, Ding Mingqin. Synthesis of ultrafine AlN powders in an Al-O-C-N system [J]. Tsinghua Science and Technology, 1999, 4(2):1480 - 1484.
- [4] 师瑞霞,尹衍升.氮化铝陶瓷的制备及其在复合材料中的应用研究[J]. 硅酸盐通报,2004(1):58 61.
- [5] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal-conductivity of a polyethylene filled with disoriented short-cut carbon fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 43(6):1117 - 1124.
- [6] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal-conductivity of a polymer composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49(9):1625 1634.
- [7] Agari Y, Uno T. Estimation on thermal-conductivities of filled polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(7):5705 - 5712.
- [8] Agari Y, Ueda A, Tanaka M, et al. Thermal-conductivity of a polymer filled with particles in the wide-range from low to superhigh volume content [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40(5):929 - 941.
- [9] Agari Y, Uno T. Thermal-conductivity of polymer filled with carbon materials-effect of conductive particle chains on thermal-conductivity [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30(5):2225 - 2235.

24 - 31.

- [4] Czech N, Schmitz F, Stamm W. Improvement of NiCoCrAl Y coatings by addition of rhenium[J]. Suface & Coatings Technology, 1994, 68/ 69:17 - 21.
- [5] Thomas A T, David F B. Development of alloyed and dispersion-strengthened NiCoCrAl Y coatings [J]. Suface & Coatings Technology, 1996, 86/87:9 - 14.
- [6] Beele W, Czech N, Quadakkers W J. Long-term oxidation tests on a Re-containing NiCoCrAlY coating [J]. Suface & Coatings Technology, 1997, 94/95:41 - 45.
- [7] 马天军,赵玉才. 低膨胀 GH907 合金 700 长期时效后的性能[J]. 钢铁研究学报,2003,15(7):107-110.
- [8] 莱格拉夫 C. 大气腐蚀[M]. 韩恩厚,译. 北京: 化学工业出版 社,2005:45 - 70.

声明 为适应我国信息化建设,扩大本刊及作者知识信息交流渠道,本刊已被《中国学术期刊网络出版总库》及 CN KJ 系列数据库收录,其作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意文章被收录,请在来稿时 向本刊声明,本刊将作适当处理。