

新型镍基高温合金的高温氧化行为研究

郝文慧, 薛绍展

(先进不锈钢材料国家重点实验室 太原钢铁(集团)有限公司, 山西 太原 030003)

摘要: 利用 X 射线衍射 (XRD), 扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 等方法, 研究了 GH4700 镍基高温合金在空气环境下的高温氧化行为。结果表明: 合金在 800~900 °C 下的氧化动力学符合抛物线规律, 氧化膜的生长受氧在氧化膜的扩散控制; 氧化 100 h 后形成的氧化膜由 3 层组成, Nb 的存在能有效提高合金的抗氧化性能。

关键词: 超超临界; 高温氧化; 动力学; Nb

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)02-0419-05

随着电力需求的不断增加以及环保要求的约束, 迫使火力发电厂提高其热效率^[1-3]。当锅炉蒸气压力与温度达到 35 MPa 和 700 °C 时, 火力发电的效率可以达到 50% 以上, 但这将导致过热器与再热器的温度将高达 740~760 °C, 这就要求所选材料在 750 °C 条件下需要有高的蠕变断裂强度 (100 MPa/10⁵ h) 和高的耐腐蚀性能 (200 000 h, 横断面腐蚀损失 ≤ 2 mm)^[4,5]。GH4700 合金是一种新型的 γ' 析出强化型 Ni-Cr-Co 基高温合金, 其具有优异的力学性能、组织稳定性和抗热腐蚀能力, 是用于超超临界锅炉过热器/再热器的重要候选材料之一^[6]。目前对于该合金的研究论文较少, 主要集中在材料的高温组织稳定性、力学性能和耐腐蚀性能方面, 对于高温氧化性能涉及较少^[6-8]。合金的耐高温氧化性能将极大的影响材料的使用。本实验采用静态增重法对合金进行加速氧化实验, 研究 800~900 °C 范围内 GH4700 合金的氧化动力学规律以及氧化膜的结构、组成, 并探讨合金元素在氧化过程中的作用及合金的氧化机制, 为材料的实际应用提供理论基础。

1 实验

实验所用试样取自 GH4700 合金冷轧管, 为时效状态, 合金的主要化学成分如表 1 所示。

实验用试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm, 表面预先用金相方法处理, 然后用乙醇清洗吹干备用。实验前用游标卡尺测量试样尺寸并计算表面积, 然后将其置于经过高温烘烤的坩埚中, 称重并记录。

将载有样品的坩埚置于箱式电阻炉中进行氧化试

验, 实验温度为 800~900 °C, 每隔一段时间, 取出坩埚并用电子分析天平 (感量 0.1 mg) 称重, 以此测定合金在一定时间和温度下的高温氧化的动力学曲线。采用 XRD、SEM 观察和分析氧化膜组成与形貌。

2 实验结果

2.1 高温氧化动力学曲线

图 1a 为合金在 800~900 °C 下经 25 h 氧化的增重曲线。从图中可以看出, 氧化初期 (0~1 h) 氧化增重较快, 而随着时间延长, 氧化速率逐渐降低。这是因为在氧化初期为氧化膜形成期, 合金表面上的晶界等缺陷为氧化物形核提供条件, 促使氧化速度加快; 而随着实验过程的进行, 氧化物形核核心减少, 氧化过程逐渐转变为元素扩散控制, 速度变慢^[9]。

合金的氧化速率随氧化温度的升高明显加快, 800 °C 时合金氧化速率最慢, 25 h 的平均氧化速率为 0.087 g m⁻² h⁻¹, 而 900 °C 时的平均氧化速率为 0.617 g m⁻² h⁻¹, 即提高了 1 个数量级。进一步将氧化增重 Δm^2 对时间 t 做图, 二者显示出很好的线性关系, 如图 1 b 所示, 这说明在不同温度下, GH4700 合金的氧化符合抛物线规律。

根据 Wagner 氧化动力学理论^[10], 金属的氧化速率由正负离子通过氧化膜的扩散控制, 假设 $t=0$ 时,

表 1 实验材料的化学成分

Table 1 Chemical compositions of GH4700 alloy ($\omega/\%$)

Cr	Co	Nb	Al	Ti	Fe	Mo	Ni
25.0	20.0	1.45	1.47	1.69	0.58	0.48	Bal.

收稿日期: 2014-02-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2012CB723905); 山西省自然科学基金 (2012011021-5)

作者简介: 郝文慧, 女, 1985 年生, 硕士, 太原钢铁 (集团) 有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室, 山西 太原 030003, 电话: 0351-5270562, E-mail: haowh@tisco.com.cn

$\Delta m=0$, 则氧化增重 Δm^2 同氧化时间 t 可表示为:

$$(\Delta m)^2 = K_p t \tag{1}$$

式中, K_p 为合金氧化抛物线速率常数。

从图 1b 可以看出, K_p 实际为 3 条直线的斜率, 其计算结果列于表 2 中。从表中可以看出, 合金的 K_p 值受温度的影响较大, 温度每提高 50 °C, K_p 值增加一个数量级。合金的氧化速率常数接近于 Cr_2O_3 生长的速率常数, 说明合金氧化膜可能主要受控于 O^{2-} 和 Cr^{3+} 离子的扩散过程^[11]。元素扩散为热激活过程, 符合 Arrhenius 方程, 即 K_p 可由下式表示:

$$K_p = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{2}$$

式中, K_0 为常数, Q 为激活能。经计算合金的激活能 $Q = 430 \text{ kJ/mol}$, 这与氧离子在 Cr_2O_3 膜中的扩散激活能相同^[12], 这说明合金的氧化过程主要受 O^{2-} 向内扩散控制。

2.2 氧化膜形貌与成分分析

在 800~900 °C 温度范围内, GH4700 的高温氧化行为基本相同。图 2 是 GH4700 在 850 °C 下氧化不同时间后的表面显微形貌, 从图 2b 中可以看出, 氧化初期的产物主要有 2 种, 1 种 (标记为 A) 为外层沿划痕

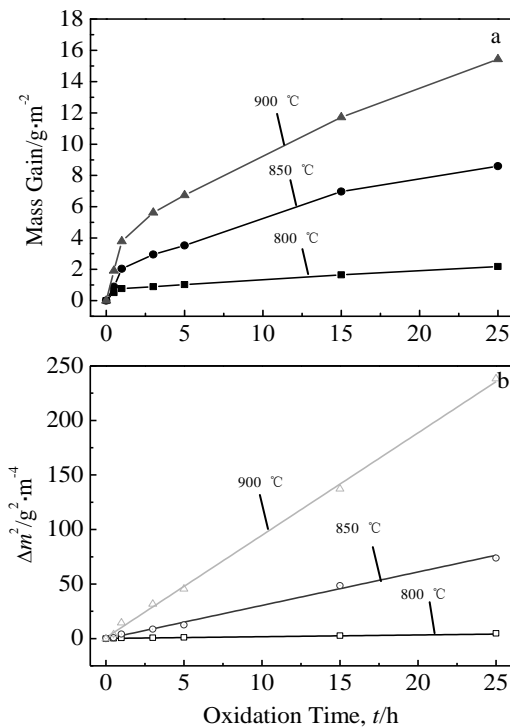


图 1 GH4700 合金在不同温度下的氧化动力学曲线及合金氧化增重随时间的变化曲线

Fig.1 Kinetics of oxidation of GH4700 (a) and dependence of square of mass gain on time (b) at different temperatures

表 2 合金的氧化抛物线速率常数 K_p

Table 2 Parabolic rate constant K_p of GH4700 at different temperatures

Temperature/°C	800	850	900
$K_p/\text{g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	4.40×10^{-5}	8.52×10^{-4}	2.61×10^{-3}

方向生长的光滑氧化物, 无明显的晶体结构, 能谱分析结果表明主要含有 Cr、Co、Ni、O, 还含有少量 Al、Ti、Nb 元素, 且随着时间的延长, 该氧化物中 Cr 含量明显增加, Al、Ti 含量略有降低, 而 Co、Ni、Nb 的含量迅速降低。这种氧化物的生长机制为: 氧首先吸附在金属表面的缺陷处并发生氧化物形核, 然后晶核沿横向生长逐渐覆盖裸露的基体表面; 随着时间的延长, 氧化物彼此相连最终形成连续的氧化膜, 同时氧化膜沿着垂直于表面方向生长使其厚度增加。另外, 这种氧化物从形貌上讲并没有完全严格按照划痕方向生长, 而是发生了褶皱, 这是由于氧化产物与对应的纯金属的体积比较大 ($\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cr}=2.07$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al}=1.28\sim 1.54$, $\text{TiO}_2:\text{Ti}=1.73$)^[12], 同时由于机械打磨在试样表面造成残余压应力等, 使氧化膜内存在较大的应力从而导致氧化膜发生塑性变形。

另 1 种氧化物 (标记为 B) 形成于划痕间的凹陷处, 随着时间的延长, 氧化物呈塔状沿纵向生长, 且具有明显的晶体形貌; 能谱分析表明为 Cr_2O_3 和 TiO_2 , 还含少量的 Al_2O_3 。这可能是由于在基体表面存在螺旋位错, 金属阳离子沿螺旋位错扩散^[13], 使氧化物沿其台阶处进行, 最终形成塔状形貌。25 h 时, 氧化物直径为 1~2 μm; 随着时间的延长, 塔状晶体向横向和纵向同时生长, 尺寸和高度都不断增加。在纵向上, 该氧化物向外生长较快, 与外层氧化物接触使其破碎呈颗粒状 (如图 2c), 2 种氧化物混合在一起, 共同形成了合金的外层氧化物。

这 2 种氧化物中均含有 TiO_2 , 研究表明^[14], 随氧化时间的增加, TiO_2 粒子的分布密度减小且尺寸增大, 细小的粒子逐渐团聚成粗大的颗粒, 因此会导致外层的氧化膜变得疏松。

图 2d 为氧化 100 h 后表面外层氧化膜破损后的形貌; 能谱分析表明, 贴近基体的氧化膜主要为 Cr_2O_3 , 连续而致密, 能够有效抑制氧离子在氧化层中的传播, 降低了氧化速率, 减缓了合金的氧化, 提高了合金的抗氧化性能。

图 3 为 GH4700 合金氧化 100 h 后氧化膜截面形貌及元素分布结果, 可知整个氧化膜共分为 3 层, 其中外层厚度约为 4.5 μm, 其氧化膜较为疏松, 主要为 Cr_2O_3 和 TiO_2 的混合物, 含有少量的 Al_2O_3 , 与上述表

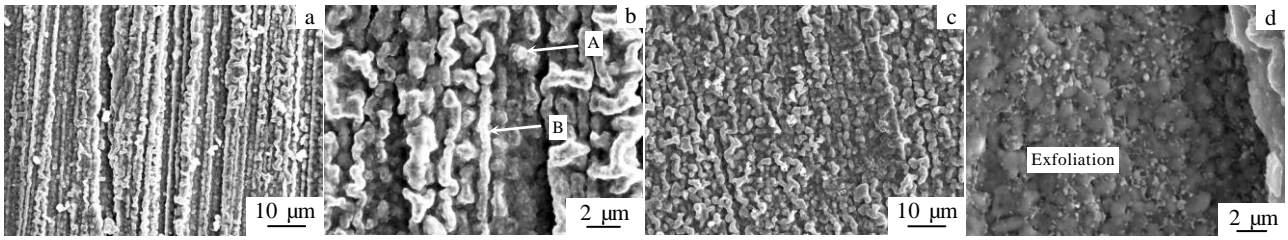


图 2 GH4700 在 850 °C 下氧化不同时间后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of GH4700 oxidized at 850 °C for different time: (a, b) 25 h, and (c, d) 100 h

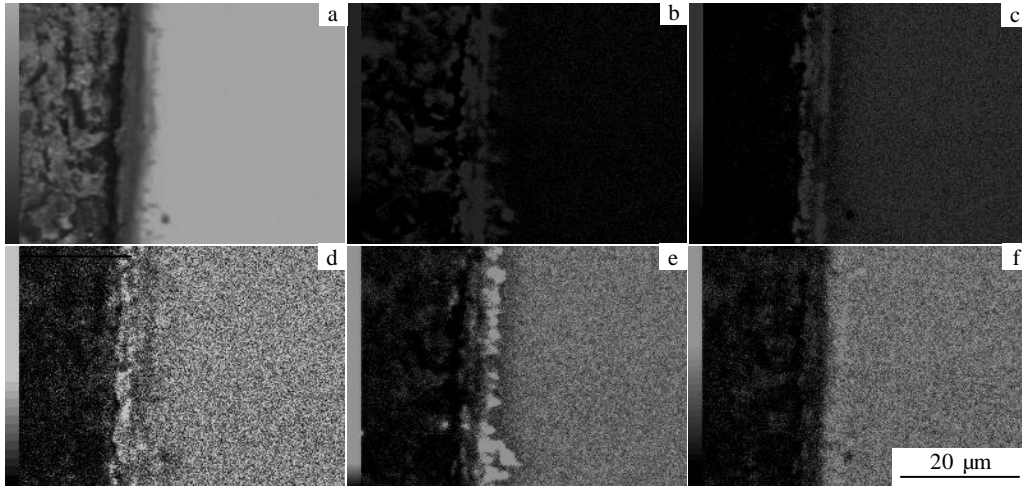


图 3 GH4700 合金在 850 °C 下氧化 100 h 后的截面形貌及元素分布

Fig.3 Cross sectional morphology (a) and content distribution of GH4700 after oxidized at 850 °C for 100 h: (b) O, (c) Cr, (d) Ti, (e) Al, and (f) Nb

面形貌分析结果相同; 中层厚度约为 2 μm, 主要为致密的 Cr₂O₃ 层; 内层厚度约为 6 μm, 是由合金的内氧化形成的, 主要为 Al 和 Nb 的氧化物, 还含有少量 Ti 的氧化物。

2.3 氧化膜组成分析

为了表征 GH4700 合金表面氧化膜结构, 对 850 °C 下氧化膜进行了 XRD 分析, 如图 4 所示, 结果与前面分析一致。对比 25 和 100 h 后的氧化膜 XRD 图谱, 可以发现二者氧化物相种类完全相同, 说明在整个过程中氧化的机制并没有发生变化。

3 讨论

结合以上分析结果可知, GH4700 在氧化过程中, 主要形成 Cr₂O₃ 保护性氧化膜, 其中外氧化层中含有 TiO₂、NiCr₂O₄ 等氧化物, 内氧化层中含 Al₂O₃ 等氧化物, 这些氧化物的方向性很强, 一般都是垂直于表面生长。这是由于在高温氧化过程中, Ni、Cr、Al、Ti 元素与氧形成多种氧化物, 这些氧化物首先在表面

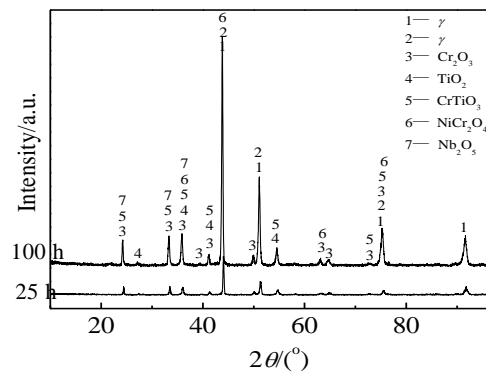


图 4 合金在 850 °C 下氧化不同时间的表面氧化产物组成分析
Fig.4 XRD patterns of GH4700 after oxidizing at 850 °C for different time

择优形核, 并沿浓度梯度方向垂直生长。

在氧化初期, 合金中表面 Ni、Cr 等主要元素同时发生氧化并生成 (Ni, Cr)O 和 Cr₂O₃ 等氧化物。随着

氧化的继续进行, 少量的 NiCr_2O_4 尖晶石开始出现, 同时 Cr_2O_3 含量逐渐增多, 最终形成了一层连续的 Cr_2O_3 氧化膜, 这时氧化主要由离子在 Cr_2O_3 膜中的扩散所控制, 氧化速度降低。随着氧化时间进一步延长, 最外层的 Cr_2O_3 与 NiO 反应形成了尖晶石 NiCr_2O_4 ; 同时氧向基体内扩散, 出现了内氧化。

由于合金含 Nb, 在氧化初期合金表面与氧充分接触, 由于氧的态密度和 Nb 相似, 在 Nb 中具有很高的溶解度^[15,16], Nb 将优先与 O 发生氧化, 形成了弥散性的氧化颗粒 Nb_2O_5 , 这些氧化颗粒虽不能阻止合金元素向外扩散^[17], 但可以为其氧化提供了形核中心; 研究表明, Nb 的存在能够提高间隙 O 和 Ti 空位的形成能, 从而有效地降低氧扩散及空位缺陷的进入^[18], 减少 TiO_2 的形成量, 提高膜的致密性; 同时 Nb 的存在使 Cr 发生择优氧化, 促进了 Cr_2O_3 的形成, 此时表现为氧化速率较大, 形成了连续致密性的 Cr_2O_3 氧化膜, 该膜有效地隔绝合金基体与氧的接触, 并抑制金属阳离子的相互扩散, 从而使氧化转入元素扩散控制阶段。

根据 Abe 等人^[19]的研究, 在 800 °C 时, Cr 在 Cr_2O_3 中, Ti 在 TiO_2 , Al 在 Al_2O_3 中的扩散系数分别为 5.98×10^{-14} , 2.00×10^{-14} 及 $1.68 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。可见, Al 在氧化膜中的扩散相对最慢, 内部氧化物 Al_2O_3 主要是 O 沿晶界向合金基体渗透并与 Al 发生反应的结果。Cr 与 Ti 在氧化物中相对扩散较快, 即 Cr 与 Ti 离子可以向外扩散, 在合金表面形成外氧化层。

4 结 论

1) GH4700 合金在 800~900 °C 下的氧化符合抛物线规律, 其氧化膜生长受氧在 Cr_2O_3 膜中的扩散控制, 其激活能为 $Q = 430 \text{ kJ/mol}$ 。

2) GH4700 合金在高温下 100 h 的氧化膜由 3 层组成, 外层为 Cr_2O_3 和 TiO_2 的混合物, 含有少量 NiCr_2O_4 ; 中层为完整致密的 Cr_2O_3 ; 内层为 Nb_2O_5 和 Al_2O_3 。

3) Nb 的存在促进了 Cr_2O_3 的快速成膜, 同时抑制了金属离子的扩散, 能有效提高合金的抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Viswanathan R, Henry J F, Tanzosh J *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2005, 14(2): 281
- [2] Zhu Baotian(朱宝田), Zhou Rongcan(周荣灿). *Proceedings of the CSEE*(中国电机工程学报) [J], 2009, 29(S1): 95
- [3] Cowen C J, Danielson P E, Jablonski P D. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2011, 20(6): 1078
- [4] Xie Xishan(谢锡善), Zhao Shuangqun(赵双群), Dong Jianxin(董建新) *et al.* *Chinese Journal of Power Engineering*(动力工程学报) [J], 2011, 31(8): 638
- [5] Viswanathan R, Coleman K, Rao U. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 2006, 83(11-12): 778
- [6] Zhao S Q, Xie X S, Gaylord D Smith *et al.* *Materials and Design*[J], 2006, 27(10): 1120
- [7] Evans N D, Maziasz P J, Swindeman R W *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2004, 51(6): 503
- [8] Zhao Shuangqun(赵双群), Xie Xishan(谢锡善), Gylord D Smith. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报) [J], 2004, 40(6): 659
- [9] Zhao Yue(赵越), Yang Gongxian(杨功显), Yuan Chao(袁超) *et al.* *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术) [J], 2007, 27(1): 1
- [10] Yuan Chengyi(袁成逸). *Al Coating Deposited on the Nickel-Base Alloy GH30 by Double Glow Plasma Surface Alloying Technique and Research for High Temperature Oxidation Properties*(镍基合金 GH30 双辉渗铝及抗高温氧化性能的研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010
- [11] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metals*(金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 93
- [12] Li Yun(李云). *High-Temperature Oxidation, Hot Corrosion of Five Ni-Base Superalloys and Their Protection*(五种镍基高温合金的高温氧化、热腐蚀及其防护涂层的研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2004
- [13] Zhu Rizhang(朱日彰), He Yedong(何业东), Qi Huibin(齐慧滨). *High Temperature Corrosion and High Temperature Corrosion Resistant Material*(高温腐蚀及耐高温腐蚀材料)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995: 126
- [14] Zeng C L, Li M C, Liu G Q *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2002, 58(1-2): 171
- [15] Liu Guili(刘贵立), Yang Jie(杨杰). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2010, 59(7): 4939
- [16] Zhang Guoying(张国英), Li Dan(李丹), Liang Ting(梁婷). *Acta Physica Sinica*(物理学报) [J], 2010, 59(11): 8031
- [17] Zhang Tiebang(张铁邦), Ding Hao(丁浩), Deng Zhihai(邓志海) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 33
- [18] Li Hong(李虹), Wang Shaoqing(王绍青), Ye Hengqiang(叶恒强). *Acta Physica Sinica*(物理学报) [J], 2009, 58(6): S226
- [19] Abe F, Araki H, Yoshida H. *Oxidation of Metals*[J], 1987, 27(1-2): 21

High Temperature Oxidation Behavior of a New Nickel-base Superalloy

Hao Wenhui, Xue Shaozhan

(State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron & Steel (Group) Co., Ltd, Taiyuan 030003, China)

Abstract: The high-temperature oxidation behaviors of GH4700 alloy were studied by means of XRD, SEM and EDS. The results indicate that the oxidation kinetics obey parabolic law in a temperature range of 800 to 900 °C, and the growth of the oxide film is controlled by the diffusion of oxygen in the film; the oxidation scale formed for 100 h consists of three parts, and the addition of Nb can effectively improve the oxidation resistance properties.

Key words: advanced ultra-supercritical; high-temperature oxidation; kinetics; niobium

Corresponding author: Hao Wenhui, Master, State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron & Steel (Group) Co., Ltd, Taiyuan 030003, P. R. China, Tel: 0086-351-5270562, E-mail: haowh@tisco.com.cn