

# 一种镍基单晶合金的短时高温氧化行为

孙跃军<sup>1</sup>, 刘喜中<sup>2</sup>, 刘梦龙<sup>1</sup>, 张 军<sup>3</sup>

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 阜新 123000;

2. 阜新市产品质量监督检验所, 阜新 123000; 3. 中国科学院力学研究所, 北京 100190)

**摘 要:** 利用扫描电镜、X 射线衍射仪等研究了一种镍基单晶合金的短时(小于 16 h)高温氧化行为。结果表明:该合金在 900~1 100 °C 空气中氧化时,随着氧化温度的升高和氧化时间的延长,氧化速率增加;合金在 900 °C 氧化 16 h 后形成的氧化膜不完整,致密性很低,氧化产物主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的混合物;在 1 000 °C 氧化 16 h 后形成了完整的、致密性较高的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜;在 1 100 °C 氧化 16 h 后,氧化层中生成了块状 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石,局部区域的氧化膜较为疏松,并且伴有部分脱落。

**关键词:** 镍基单晶合金;短时氧化行为;氧化膜;尖晶石

**中图分类号:** TG146.15      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3738(2013)03-0025-03

## Short Time Oxidation Behavior of a Ni-Based Single Crystal Superalloy at High Temperature

SUN Yue-jun<sup>1</sup>, LIU Xi-zhong<sup>2</sup>, LIU Meng-long<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Fuxin Supervision and Examination Station of Product Quality, Fuxin 123000, China;

3. Institute of Mechanics Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Short time (less than 16 h) oxidation behavior of a Ni-based single crystal superalloy at high temperatures was studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results show that the oxidation rate increased with the increase of oxidation temperature and time when the tested alloy was oxidized at 900 – 1 100 °C in air. The oxidation products were comprised of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> after the alloy was oxidized at 900 °C for 16 h, and the oxidation film with low compact was incomplete. After the alloy was oxidized at 1 000 °C for 16 h, the complete and compact oxidation film of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was formed. After the alloy was oxidized at 1 100 °C for 16 h, the bulk NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with spinelle structure were obtained, and the partial oxidation film was loosener and with part dropping.

**Key words:** Ni-based single crystal superalloy; short time oxidation behavior; oxidation film; spinelle

## 0 引 言

镍基单晶合金具有优良的高温性能,常用来制作航空发动机的涡轮叶片<sup>[1-2]</sup>。氧化性能是考核涡轮叶片材料的一个重要指标,已引起了研究者的高度重视。目前的研究主要着重于合金的长时氧化行为<sup>[3-4]</sup>,然而基于叶片材料的工作特点,其短时氧化行为也具有非常重要的工程应用意义,但有关此方面的研究并不多见,为此,作者研究了法国航空航天

研究院研制的 MC2 镍基单晶合金<sup>[5]</sup>的高温短时氧化行为,力图为该合金的进一步研究与应用做基础性工作。

## 1 试样制备与试验方法

试验用镍基单晶高温合金的主要成分(质量分数/%)为 5.0Co, 5.0Al, 8.0W, 2.0Mo, 1.0Ti, 6.0Ta, 7.0Cr, 余 Ni。将上述镍基单晶合金试棒用线切割制成  $\phi 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的试样,用砂纸打磨至 1000<sup>#</sup>,然后用乙醇清洗、吹干后置于箱式电阻炉内进行氧化试验,温度分别为 900, 1 000, 1 100 °C,氧

收稿日期:2012-02-29;修订日期:2012-10-30

作者简介:孙跃军(1972—),男,内蒙古赤峰人,副教授,博士。

化时间分别为 8,12,16 h。

用 JY5002 型电子天平称量试样氧化前后的质量,计算出氧化质量增加;用 SSX-550 型扫描电镜 (SEM)和 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD)对氧化产物进行观察与分析。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 合金在不同温度下的短时氧化速率

由图 1 可知,在相同的氧化时间内,试验合金在 900 °C 时的氧化质量增加最小,在 1 100 °C 时的氧化质量增加最大。可见,温度越高合金的氧化越严重,氧化速率(曲线斜率)越大;并且同一温度下,随

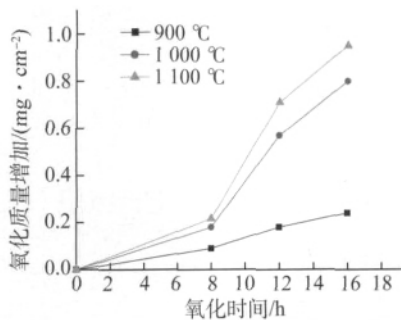


图 1 试验合金在不同温度下的短时氧化质量增加曲线

Fig. 1 Oxidation mass gain of tested alloy at different temperatures

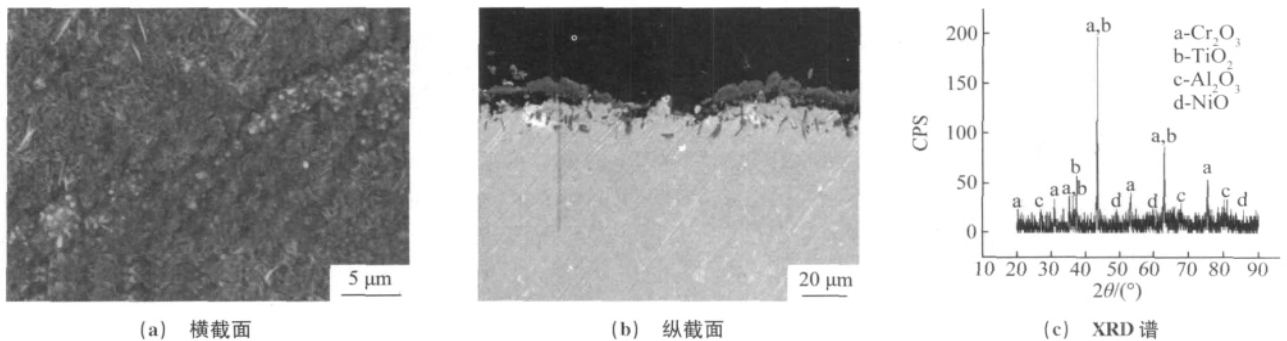


图 2 试验合金在 900 °C 氧化 16 h 后氧化产物的表面形貌及 XRD 谱

Fig. 2 Surface morphology of oxidation products after tested alloy oxidized at 900 °C for 16 h;

(a) cross section; (b) longitudinal section and (c) XRD pattern

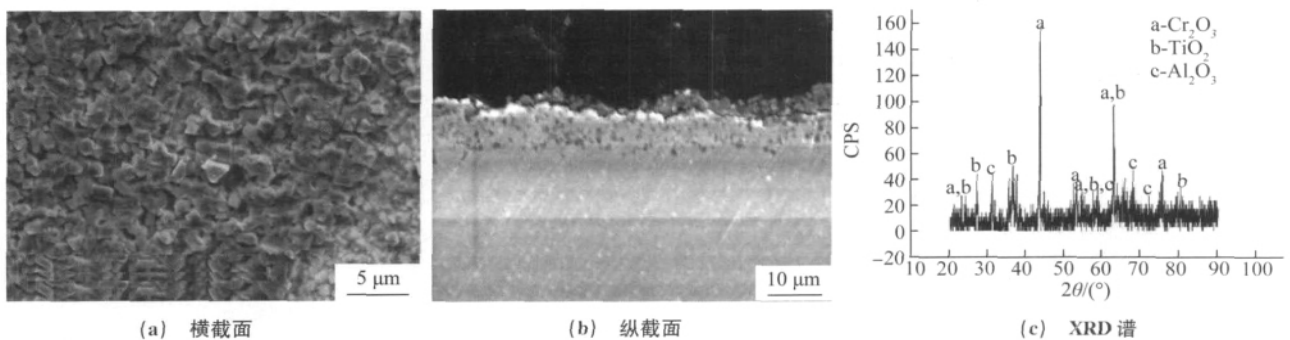


图 3 试验合金在 1 000 °C 氧化 16 h 后氧化产物的表面形貌及 XRD 谱

Fig. 3 Surface morphology of oxidation products after tested alloy oxidized at 1 000 °C for 16 h

(a) cross section; (b) longitudinal section and (c) XRD pattern

时间延长氧化速率也增大。

### 2.2 合金在不同温度下的短时氧化产物

#### 2.2.1 900 °C 下的短时氧化产物

由图 2 可见,试验合金在 900 °C 氧化 16 h 后,表面生成了暗黑色的氧化物,但表面氧化膜并不完整,暗黑色氧化物的表层出现了白色点状和条状物,氧化膜主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$  组成。合金表层的氧化产物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均为条状,而  $\text{TiO}_2$  为白色块状<sup>[6-7]</sup>。而且,氧化膜中暗黑色的  $\text{NiO}$  数量最多, $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  次之, $\text{TiO}_2$  最少。

在氧化初期,由于试验合金中的镍含量较高, $\text{NiO}$  的生长速度非常快,所以在合金表层形成了一些  $\text{NiO}$ <sup>[6]</sup>;随着氧化的进行, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的形成使氧化膜/合金界面的氧分压降低,当氧分压低于  $\text{NiO}$  的平衡分解压时, $\text{NiO}$  将停止生长<sup>[6]</sup>;由于氧化温度较低、氧化时间较短,故而  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化物并不是很多,没有形成完整的氧化膜,氧化膜的致密性也很低。

#### 2.2.2 1 000 °C 下的短时氧化产物

由图 3 可以看出,试验合金在 1 000 °C 氧化 16 h 后,氧化膜已经十分完整,最外层的氧化物呈块

状,氧化膜中尽管也存在部分孔洞,但是孔洞的尺寸较小,氧化膜主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成,且致密性较高。

由于氧化温度升高,合金中铬和铝的氧化速率加快,生成了大量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层,隔断了镍与氧的接触,因此  $\text{NiO}$  数量减少。同时,由于活性较大,合金中的钛继续氧化,生成了少量  $\text{TiO}_2$ 。

从热力学角度来讲,在氧化过程中应该是铝和钛同时被氧化,但由于氧化层表面氧分压很高,所以生成的  $\text{TiO}$  很快被氧化成  $\text{TiO}_2$ ;从动力学角度来看,钛在  $\text{TiO}_2$  中的扩散速率远大于铝在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的扩散速率<sup>[6]</sup>,因此在氧化膜表层中出现了较多的

$\text{TiO}_2$ 。由于  $\text{TiO}_2$  相的出现,氧化膜变得较为疏松,使得氧通过氧化层进入合金内部,有可能形成沿晶界的内氧化,使氧化得以继续进行。

### 2.2.3 1 100 °C 下的短时氧化产物

由图 4 可见,试验合金在 1 100 °C 氧化 16 h 后的氧化膜分为两层,暗黑色的氧化膜外层上分布着白色大块状氧化物,局部区域的氧化膜较为疏松,并伴有部分脱落现象,氧化膜内部孔洞较多,致密性较差。氧化膜主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  组成,暗黑色的为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,其紧挨基体合金,数量最多;在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层中形成了数量极少的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ;  $\text{TiO}_2$  呈白色块状,位于氧化膜的最外层,数量最少。

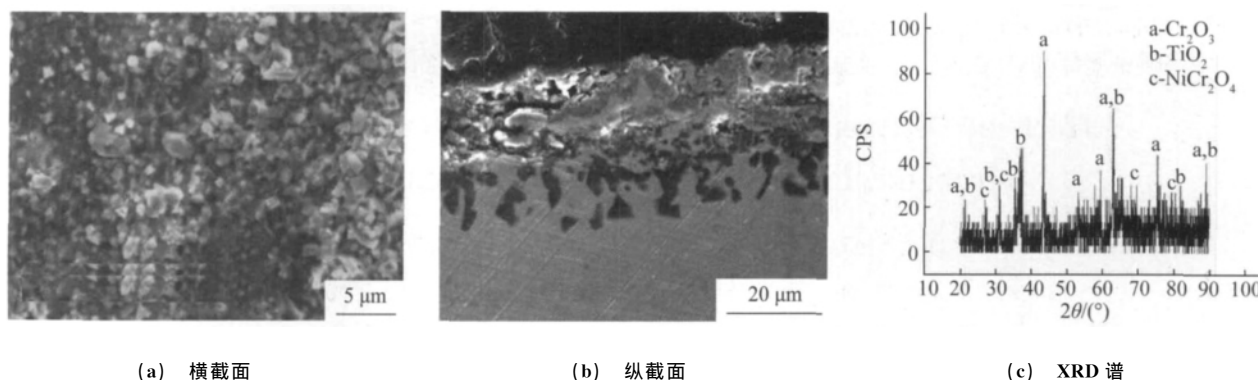


图 4 试验合金在 1 100 °C 氧化 16 h 后氧化产物的表面形貌和 XRD 谱

Fig. 4 Surface morphology of oxidation products after tested alloy oxidized at 1 100 °C for 16 h

(a) cross section; (b) longitudinal section and (c) XRD pattern

结合已有的研究分析可知<sup>[7-8]</sup>,在氧化初期,合金的氧化速率较快,氧化过程主要由表面生成反应控制,合金中的主要元素镍、铬和钛元素同时被氧化生成  $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,由于合金中的铬元素浓度很高,所以很快在试样表面生成了连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜,氧化增重曲线上表现为氧化速率很快。铝元素的活性虽然很高,但在氧化初期主要发生铬的选择性氧化<sup>[8]</sup>,所以氧化膜成分主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主。随着氧化时间的延长, $\text{NiO}$  颗粒被  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  包围并逐渐发生固相反应形成  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  复合尖晶石相<sup>[6]</sup>。

### 3 结 论

(1) 镍基单晶合金在 900~1 100 °C 空气中氧化时,随着温度的升高和时间的延长,氧化速率加快。

(2) 试验合金在 900 °C 氧化时的产物主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合物,氧化膜不完整,致密性很低;在 1 000 °C 氧化时可以形成完整的、致密性较好的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜;在 1 100 °C 氧

化时,氧化层中生成了大块的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  尖晶石, $\text{Al}_2\text{O}_3$  消失,出现了  $\text{TiO}_2$  局部区域的氧化膜较为疏松,并伴有部分脱落,氧化膜的致密性较低。

### 参考文献:

- [1] KHAN T. High temperature alloys for gas turbines and other applications[M]. Dordrecht: D Reidel Publishing Company, 1986: 234-237.
- [2] FORD D A, ARTHEY R P. Development of single crystal alloys for specific engine application[C]// Superalloys 1984. Warrendale: The Metallurgical Society, 1984: 115-124.
- [3] 李云,徐宁,郭建亭,等. 镍基铸造高温合金 K52 在 900 °C 恒温氧化性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(1): 113-116.
- [4] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 257-269.
- [5] CARON P. High  $\gamma'$  solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications[C]// Superalloys 2000. Warrendale: TMS(The Minerals Metals and Materials society), 2000: 737-746.

(下转第 31 页)

$$\Delta\tau \propto a f^{1/2} \cdot r^{-1} \quad (3)$$

式中: $\Delta\tau$  为切应力增量; $a$  为比例常数; $f$  为析出相的密度; $r$  为析出相尺寸。

由式(3)可见,合金的切应力增量与  $f$  呈正比,与  $r$  呈反比,故合金经双级时效处理后的强度、硬度比 180 °C×6 h 单级时效处理后的更高。

铝合金的韧性与变形时的共面滑移、应变局域化以及粗大晶内、晶界析出相等多种因素有关<sup>[11]</sup>。试验中 6063 铝合金经单级或双级时效处理后,晶内析出相主要是与基体共格的  $\beta''$  相,在拉伸变形时,晶内位错沿着一定的晶面和晶向滑移, $\beta''$  相可以被位错剪切,导致粒子体积变小,引起长程共面滑移,位错滑移阻力减小,进而强化了位错在该滑移面上的进一步滑移变形,从而形成集中剪切带,这种集中剪切带在晶界相交处形成晶界台阶,且位错滑移至晶界处形成位错塞积,在晶界处产生应力集中。6063 铝合金经 180 °C×6 h 单级时效处理后,晶界析出相球化,PFZ 较宽,晶界强度降低,晶界位错塞积产生的应力集中导致试样沿晶界台阶开裂,即为剪切型穿晶开裂;同时,合金中残留有难溶的杂质相 Al-FeSi,位错在该相周围塞积,产生应力集中,裂纹在粒子与基体界面处形核并围绕第二相粒子扩展,形成韧窝型穿晶断裂,如图 3(a)所示。6063 铝合金经双级时效处理后,晶界析出相呈断续状,PFZ 较窄,晶界强度较高,亚稳析出相细小且分布均匀,应力集中程度低,合金变形均匀,塑性增加,变形过程中的裂纹主要在第二相与基体之间的界面处形成并扩展,因此拉伸断口为韧窝型断裂,如图 3(b)所示。

### 3 结 论

(1) 6063 铝合金固溶后经 170 °C×2 h + 200 °C×1.5 h 双级时效处理后的硬度、抗拉强度、屈服强度和伸长率等力学性能均较经 180 °C×6 h 单级时效处理后的要好。

(2) 6063 铝合金经单级时效处理后的晶内析

出相为亚稳  $\beta''$  相,晶界析出平衡相明显球化,有明显的 PFZ。

(3) 在 170 °C×2 h 预时效处理后,6063 铝合金晶内析出了大量细小弥散的  $\beta''$  相,再经 200 °C×1.5 h 二次时效处理后,晶内细小的  $\beta''$  相长大,但较单级时效处理后的要小,晶界析出相呈断续状,PFZ 较窄。

#### 参考文献:

- [1] 刘静安. 铝材生产关键技术[M]. 重庆:重庆大学出版社, 1997:204-212.
- [2] MURAYAMA M, HONO K, SAGA M, *et al.* Atom probe studied on the early stages of precipitation in Al-Mg-Si alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 250:127-132.
- [3] LODGAARD L, RYUM N. Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al-Mg-Si alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 283:144-152.
- [4] 何立子. Al-Mg-Si 系合金组织性能[D]. 沈阳:东北大学, 2001:104.
- [5] ZANDERGEN H W, ANDERSEN S J, JANSEN J. Structure determination of Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub> particles in Al by dynamic in electron diffraction studies[J]. Science, 1997, 277:1221-1223.
- [6] EDWARDS G A, STILLER K, DUNLOP G L, *et al.* Transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry studies on the precipitation sequence in an Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Mater, 1998, 46:3893-1895.
- [7] CHAKRABARTI D J, YINGGUO P, LAUGHLIN D E. Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloy with Cu additions[J]. Mater Sci Forum, 2002, 392:857-159.
- [8] WANG X, ESMAEILI D, LLOYD D J. On the precipitation-hardening behavior of the Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111[J]. Metall Mater Trans A, 2006, 37: 2691-1693.
- [9] MARIOARA C D, ANDERSEN S J, ZANDBERGEN H W, *et al.* The influence of alloy composition on precipitates of the Al-Mg-Si system[J]. Metall Mater Trans A, 2005, 36: 691-192.
- [10] 李松瑞,周善初. 金属热处理[M]. 长沙:中南大学出版社, 2003:122-123.
- [11] 李海,郑子樵,王芝秀. 热处理制度对含 Ag7055 铝合金断裂特征的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(4): 612-115.

(上接第 27 页)

- [6] KUPPUSAMI P, MURAKAMI H. A comparative study of cyclic oxidized Ir aluminide and aluminized nickel base single crystal superalloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 186:377-388.
- [7] HUANG L, SUN X F, GUAN H R, *et al.* Oxidation beha-

vior of the directionally solidified Ni-base superalloy DS951 in air[J]. Oxidation of Metals, 2005, 64(5): 303-318.

- [8] 赵双群,董建新,张麦仓,等. 新型镍基高温合金在 950 °C 和 1 000 °C 的氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(2): 208-211.