

Ni-20Cr 合金在 1 200 ℃ 下的氧化行为

甄世青<sup>1</sup> 王晓军<sup>1</sup> 张 强<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院; 2. 全球能源互联网研究院有限公司)

**摘 要** 对 Ni-20Cr 电热合金在 1 200 ℃ 下进行不同时间的恒温氧化试验,用扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)观察分析了 1 200 ℃ 不同氧化时间下合金的表面形貌、横截面形貌及氧化膜的相组成。结果表明,在 1 200 ℃ 氧化时,Ni-20Cr 合金丝电阻变化与氧化膜厚度变化趋势一致。随着氧化时间延长,合金丝表面氧化膜晶粒逐渐增大,并出现破裂、翘起现象;合金丝表面氧化膜分 3 层,其主要相组成为 NiO、SiO<sub>2</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

**关键词** Ni-20Cr 合金;高温氧化;氧化膜

**中图分类号** TG146.1<sup>+</sup>5;TG132.3

**文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.02.021

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Oxidation Behavior of Ni-20Cr Alloy at 1 200 ℃

Zhen Shiqing<sup>1</sup>, Wang Xiaojun<sup>1</sup>, Zhang Qiang<sup>2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology;

2.State Grid Smart Grid Research Institute)

**Abstract:** The surface morphology, cross section morphology and phase composition of the oxide film of Ni-20Cr for different oxidation time were observed and analyzed by scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive spectroscopy(EDS) and X-ray diffraction(XRD), and the oxidation behavior of Ni-20Cr at 1 200 ℃ was invstigated. The results indicate that during the oxidation process of Ni-20Cr alloy at 1 200 ℃, the change trend of alloy wire resistance is consistent with that of oxide film thickness. With the prolong of oxidation time, the grain size of oxide film on the surface of the alloy wire is increased gradually, and the phenomenon of rupture and warping occurs. The oxide film on the surface of the alloy wire is divided into three layers, which is mainly composed of NiO, SiO<sub>2</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key Words:** Ni-20Cr Alloy, High Temperature Oxidation, Oxide Film

近年来,以传统化石燃料燃烧为主的供热方式由于环保要求提高,日益受到抑制,电热合金材料作为一种环保节能材料开始得到重视<sup>[1]</sup>。电热合金是一种利用自身电阻特性将电能转化为热能的高电阻电热功能材料,其最高工作温度可达 1 400 ℃,广泛应用于冶金、石化、电气等领域,已成为重要的工程材料<sup>[2]</sup>。随着国民经济的快速发展,对于高温腐蚀和抗高温腐蚀材料的研究也取得了重大成果,因此对高温环境下工作的材料提出更高的要求,其中电热合金的高温氧化和失效问题成为了研究热点<sup>[3]</sup>,其中,电热合金材料的高温抗氧化性能受到重视<sup>[4]</sup>。

镍基高温合金是较为常见的电热合金,其氧化层结构一般包含内氧化层和外氧化层,氧化机理主要以元素扩散为主<sup>[5]</sup>。Ni-20Cr 合金是一种镍基单相奥氏体合

金<sup>[6]</sup>,其具有电阻率均匀稳定、熔点高、热膨胀系数小、高温抗氧化性能良好、加工性能和焊接性能良好等特点<sup>[7-8]</sup>,主要应用于要求良好高温抗氧化性能和加工性能领域<sup>[9]</sup>。Ni-20Cr 合金氧化后具有明显的柱状结构,其电阻率、弹性模量均处于较高水平<sup>[10]</sup>,且 Ni-20Cr 体系在焊接时能形成 γ-Ni<sub>7</sub>Hf<sub>2</sub>相,抗凝固开裂性能更好<sup>[11]</sup>。Ni-Cr 合金在时效过程中电阻率的增加可能是由于 CrNi<sub>3</sub>反应引起的<sup>[12]</sup>,该合金的(110)面更容易发生氧扩散,会加速合金氧化<sup>[13]</sup>。Ni-20Cr 电热合金元件服役温度一般在 950~1 100 ℃,最高使用温度为 1 200 ℃<sup>[14-15]</sup>。统计显示,国内生产的 Ni-20Cr 电热合金原件使用寿命在 2 000 h 左右,而瑞典康泰尔(Kanthal)电热合金同类产品的使用寿命在 7 000 h 左右,二者相差巨大<sup>[16-17]</sup>。经过几十年的发展和改善,当前的电热合金材

收稿日期:2022-02-25;修改稿收到日期:2022-03-23

第一作者简介:甄世青,男,1995 年出生,硕士研究生,兰州(730050),E-mail:zhenshiqing230@163.com

引用格式:甄世青,王晓军,张强. Ni-20Cr 合金在 1 200 ℃ 下的氧化行为[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(2):250-253.

ZHEN S Q, WANG X J, ZHANG Q. Oxidation behavior of Ni-20Cr alloy at 1 200 ℃[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43 (2):250-253.

料已具备相对完备的生产制造体系,但是随着市场的发展和社会进步,扩大了电热合金材料的应用领域<sup>[18]</sup>。

研究者对 Ni-20Cr 合金进行了较多研究,但大多以外部加热为主。对于电热领域来说,从合金内部加热的研究方式相较于前者更符合电热合金材料的服役环境,具有更好的工程意义。因此,本课题采用恒温氧化法在大气环境中对 Ni-20Cr 电热合金进行通电氧化,将通电不同时间氧化后的试样进行对比分析,进一步探索 Ni-20Cr 电热合金氧化膜的氧化行为与形成机制。在高于实际服役温度的条件下,对试样进行快速氧化,模拟合金材料在服役环境中的氧化过程。通过观察分析,了解合金氧化过程中生成保护性氧化膜的时间点及保护性氧化膜起到保护作用的时间段,以期工程应用提供参考。

1 试验材料及方法

试验材料为  $\phi 0.8$  mm 的 Ni-20Cr 电热合金,其化学成分见表 1。根据 GB/T1234-2012,Ni-20Cr 快速寿命测试温度为 1 200 ℃,将材料截取 340 mm 呈“U”型悬挂于高电阻电热合金快速寿命测试系统,将电热合金丝连接到电源两端,由计算机控制端设定温度为 1 200 ℃进行持续通电,用快速寿命的测试方法对该电热合金材料进行恒温氧化。

表 1 Ni-20Cr 电热合金丝的化学成分

Tab.1 Chemical composition of Ni-20Cr electrothermal

| alloy wire |      |       |      |      |      |     |       |    | % |
|------------|------|-------|------|------|------|-----|-------|----|---|
| $w_B$      |      |       |      |      |      |     |       |    |   |
| C          | P    | S     | Mn   | Si   | Al   | Fe  | Cr    | Ni |   |
| 0.08       | 0.02 | 0.015 | 0.60 | 1.28 | 0.50 | 1.0 | 21.25 | 余量 |   |

恒温氧化过程中,数字记录系统每间隔 10 s 记录 1 次电热丝两端的电流值、电压值以及氧化温度,根据欧姆定律可以计算出氧化过程中电热合金电阻值。将 Ni-20Cr 电热合金丝置于同等大气环境中分别氧化 5、10、25、50 和 75 h 后截取局部作为试样进行观察。采用冷镶法将氧化后的试样制备成金相试样,抛光后利用 QUANTA 450 FEGFS SEM 扫描电镜对试样氧化膜横截面形貌进行观察,并使用能谱仪和 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪对氧化膜成分进行分析。

2 试验结果及分析

2.1 Ni-20Cr 合金的氧化曲线

根据氧化过程中数字记录系统对电热合金丝两端电流电压的记录,使用欧姆定律计算出合金丝在氧化过程中的电阻,并作出电阻-时间的变化曲线,见图 1。

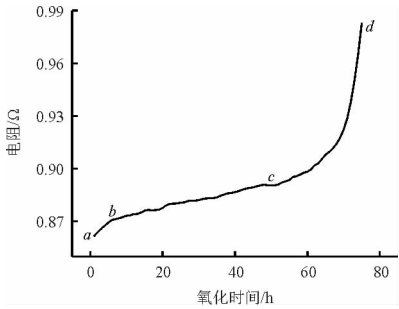


图 1 Ni-20Cr 合金在 1 200 ℃不同氧化时间电阻随时间变化

Fig.1 The resistance variation of Ni-20Cr alloy with time at 1 200 ℃ for different oxidation time

由图 1 可以看出,氧化过程中电阻随时间变化可以大致分为 3 个阶段:氧化初期(ab 段)、氧化中期(bc 段)、氧化后期(cd 段)。氧化初期(0~5 h),合金丝表面快速形成一层致密的氧化膜,包裹在基体表面,减小了合金丝的有效直径,导致合金丝电阻快速增大;氧化中期(5~50 h),电阻稳定增加,由于前期形成氧化膜,阻隔了氧气和基体之间的部分接触,在一定程度上减缓了合金丝的氧化速率,降低氧化膜的增厚速率,故电阻随时间增长相对平缓;氧化后期(50~75 h),氧化膜增厚到临界值后开始剥落,并在剥落部位再次氧化形成新的氧化膜,导致合金丝有效直径持续减小,电阻快速增大。由于合金丝表面氧化膜不均匀,氧化时间的增加会引起局部温度过高而发生熔断,最终导致合金丝失效。

2.2 氧化膜表面形貌分析

图 2 为在 1 200 ℃氧化不同时间后 Ni-20Cr 电热合金丝的表面形貌。可以看出,氧化 5 和 10 h 时,氧化膜快速生长,基体表面基本被均匀致密的氧化膜覆盖,仅存在局部氧化膜没有生长完全;氧化 25、50 h,氧化膜将合金基体完全包裹住,组成氧化膜某些晶粒的体积随着氧化时间增加而逐渐增大;氧化 75 h,氧化膜表面局部位置生长出体积尺寸较大的尖晶石状氧化物,氧化膜表面发生开裂,出现翘起。

Ni-20Cr 合金在 1 200 ℃发生高温氧化时,氧化产物中包括  $Cr_2O_3$ 、NiO、 $SiO_2$  等,由于三者 在 1 200 ℃下的吉布斯自由能为  $\Delta G(SiO_2) < \Delta G(Cr_2O_3) < \Delta G(NiO) < 0$ ,故 3 种氧化物均为自发反应生成。但合金中 Si 含量较低, $Cr_2O_3$ 、NiO 先于  $SiO_2$  生成。由此分析,氧化时间为 5~50 h 时,氧化膜的主要氧化物为立方晶体的 NiO 与六方晶体的  $Cr_2O_3$  二者的混合物,表面较为平整致密且有晶体粒状产物;氧化 50 h 之后,由于  $Cr_2O_3$ 、NiO 二者之间的固相反应,产生了尖晶石状氧化物,体积较大,难以形成致密的氧化膜,与基体间的结合力较弱,表面出现翘起现象,容易发生剥落。

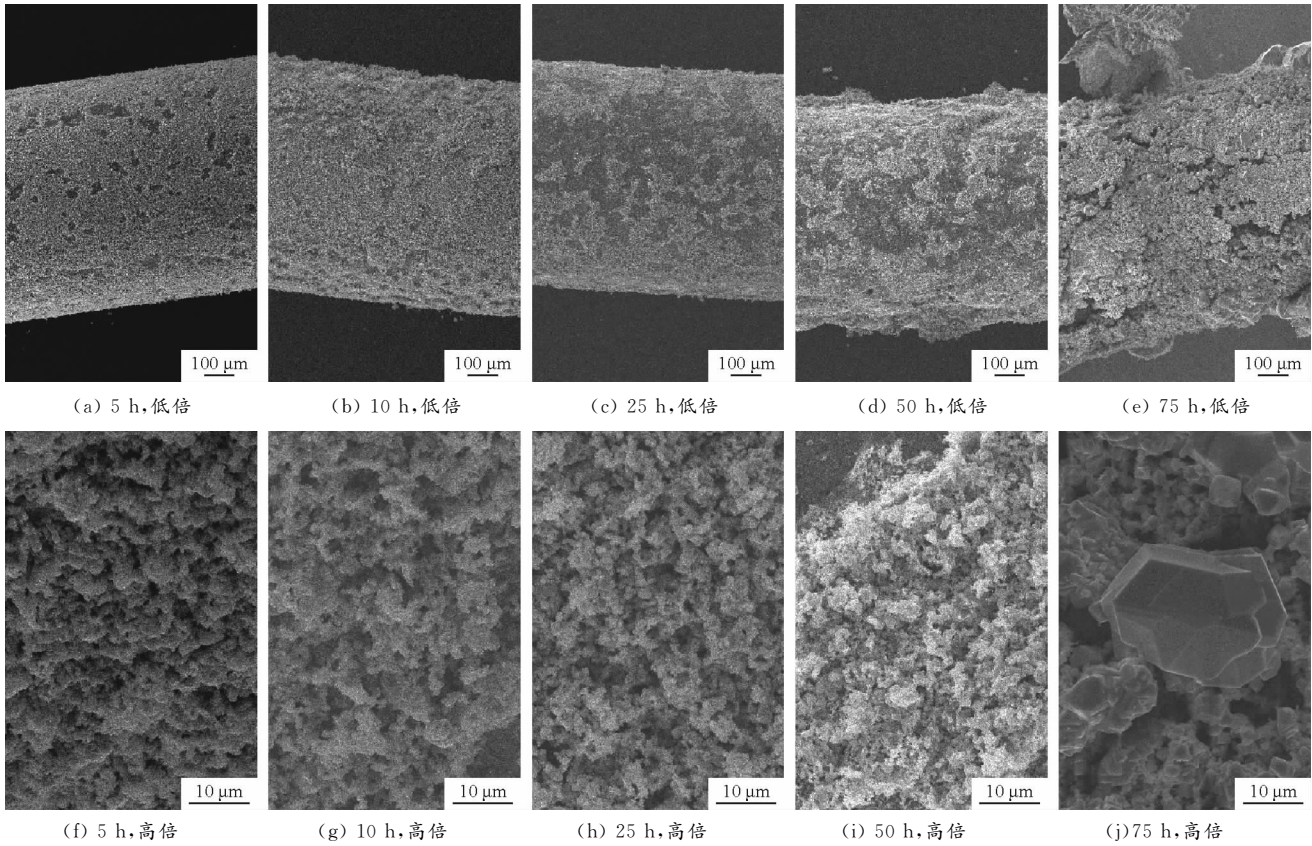


图 2 Ni-20Cr 合金在 1 200 °C 氧化不同时间后表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Ni-20Cr alloy at 1 200 °C for different oxidation time

2.3 XRD 物相分析

Ni-20Cr 电热合金丝在 1 200 °C 下通电氧化过程中,氧化时间不同,氧化膜的表面形貌有明显差异。当氧化 75 h 后,合金丝表面变得疏松并发生翘起,将氧化膜刮下并研磨,使用 X 射线衍射分析其组成,检测结果见图 3。可以看出,合金表面氧化膜主要由 NiO、SiO<sub>2</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相组成,与表面形貌观察分析结果一致,其中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为致密氧化膜,在合金氧化进程中起关键的抗氧化作用。

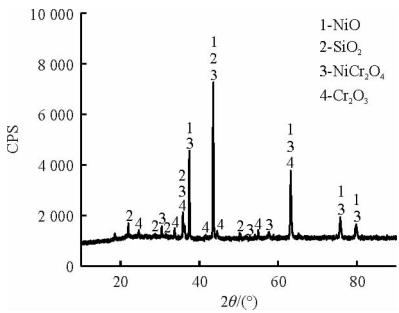


图 3 Ni-20Cr 合金在 1 200 °C 氧化 75 h 氧化膜 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of oxide film of Ni-20Cr alloy oxidized at 1 200 °C for 75 h

2.4 横截面形貌分析

Ni-20Cr 合金在 1 200 °C 氧化不同时间后横截面局部微观形貌见图 4。可以看出,合金在通电氧化过程

中,氧化时间在 5~50 h 之间氧化膜保持平整致密,氧化膜生长速度缓慢,随着氧化时间延长逐渐向基体中心扩展。氧化时间超过 50 h 后,氧化膜明显增厚,由致密转为疏松,表面氧化膜出现局部剥落和翘起。

经测量发现,Ni-20Cr 合金丝在氧化过程中,氧化膜生长过程与氧化过程中电阻变化趋势一致,分为 3 个阶段:①氧化膜快速生长,氧化膜厚度从 0 迅速增长到 13 μm 左右;②氧化膜生长缓慢,氧化膜厚度基本稳定在 13~20 μm,这一阶段有效阻碍了合金的进一步氧化;③氧化膜由致密转向疏松,氧化膜厚度增加到 70 μm 以上,这一阶段氧化膜开始出现剥落和翘起,O<sub>2</sub> 进入氧化膜内部与基体合金再次发生氧化。

图 5 为 Ni-20Cr 合金氧化 75 h 横截面形貌与局部氧化膜线扫描结果。可以看出,氧化膜在氧化 75 h 后开始变得疏松和不连续,而且氧化膜存在明显的分层现象:最外层为较厚的 NiO、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以及少量 SiO<sub>2</sub>;中间层为连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;最内层为不连续的 SiO<sub>2</sub>。氧化初期,Ni 和 Cr 同时与 O<sub>2</sub> 发生反应,生成由 NiO 与 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二者混合的连续氧化层,并形成贫 Cr 区;随着氧化过程进行,大量 NiO 与 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,此时氧化膜快速增厚,同时为 O<sub>2</sub> 进入氧化层内部提供了通道,进而基体金属被氧化,再次生成致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层与不连续 SiO<sub>2</sub> 层。

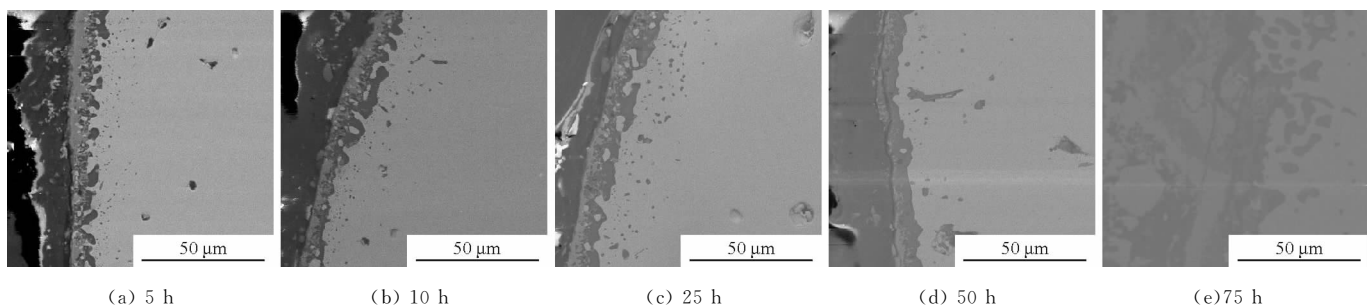
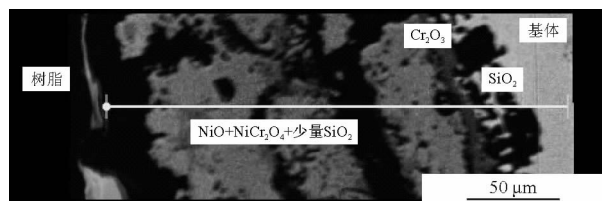
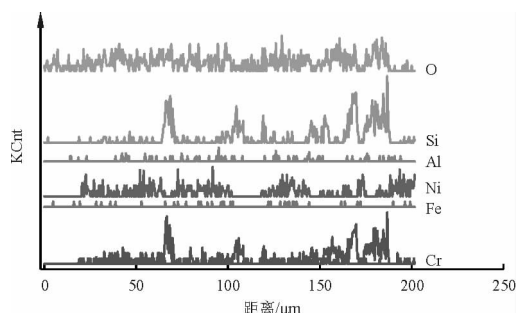


图 4 1 200 ℃ 下氧化不同时间后 Ni-20Cr 合金横截面形貌

Fig.4 Cross-section morphologies of Ni-20Cr alloy at 1 200 ℃ for different oxidation time



(a) SEM



(b) 线扫描

图 5 Ni-20Cr 合金在 1 200 ℃ 氧化 75 h 横截面线扫描结果

Fig.5 Cross-section morphology and linear scanning results of Ni-20Cr alloy oxidized at 1 200 ℃ for 75 h

### 3 结 论

(1) 在 1 200 ℃ 下的氧化过程中, Ni-20Cr 合金丝的电阻变化与氧化膜厚度变化趋势一致, 都遵循氧化过程 3 段论: 快速氧化阶段, 电阻快速增大, 氧化膜快速增厚; 稳定氧化阶段, 电阻缓慢增大, 氧化膜厚度基本稳定不变; 氧化失稳阶段, 电阻和氧化膜厚度均迅速增大。

(2) 氧化过程是氧化物晶粒形核并逐渐长大的过程, 氧化 5~50 h 的 Ni-20Cr 合金丝表面氧化膜的厚度在 13~20 μm 之间; 氧化 75 h 后增厚到 70 μm 以上, 并开始出现破裂翘起现象。

(3) Ni-20Cr 合金丝表面氧化膜分为 3 层, 其中主要含有 NiO、SiO<sub>2</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等 4 种物相, 随着氧化时间增加, 最初生成的 NiO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层逐渐产生 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 表现为氧化膜明显增厚, 同时为 O<sub>2</sub> 的扩散提供通道, 与基体再次发生氧化反应, 在氧化膜内层生成致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层与疏松的 SiO<sub>2</sub> 层。

### 参 考 文 献

- [1] 赵双群, 董建新, 张麦仓, 等. 新型镍基高温合金在 950 ℃ 和 1 000 ℃ 的氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2005(2): 208-211.
- [2] 王振东, 宫元生. 电热合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 蒯伟康, 王晓军, 夏天东. Cr20Ni35 合金的晶粒尺寸对电阻率的影响[J]. 金属功能材料, 2015, 22(3): 22-24.
- [4] 王晓军, 徐博, 南宏强, 等. Nb 含量对 Ni-20Cr 合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(6): 586-589.
- [5] 王伟娟, 喻聪, 潘斌, 等. 镍基高温合金的氧化行为研究进展[J]. 现代冶金, 2021, 49(1): 1-8.
- [6] 高双, 侯介山, 杨飞, 等. 两种铸造镍基合金的高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(3): 960-966.
- [7] 夏天东, 杨健, 王晓军, 等. 晶粒尺寸对 Ni-20Cr 电热合金电阻率的影响[J]. 材料导报, 2014, 28(4): 4-6.
- [8] DING C H, YANG Z M, ZHANG H T, et al. Microstructure and tensile strength of PM304 composite[J]. Composites, 2007, A38(2): 348-352.
- [9] 王晓军, 赵国宏, 南宏强, 等. Ni-20Cr 电热合金在高温空气条件下氧化机制研究[J]. 金属功能材料, 2019, 26(3): 17-20.
- [10] PETLEY V, SATHISHKUMAR S, THULASI R K H, et al. Microstructural and mechanical characteristics of Ni-Cr thin films[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 66: 59-64.
- [11] FENG X, HOPE A, LIPPOLD J C. Effect of Cr on eutectic phase formation and solidification temperature range in Ni-Cr-Hf system[J]. Materials Letters, 2014, 116: 79-81.
- [12] ANWAR M R, ABDUL F K, AMER A, et al. Electrical resistivity behavior in Ni-25Cr alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80: 228-231.
- [13] DAS N K, SHOJI T. Early stage oxidation of Ni-Cr binary alloy (111), (110) and (100) surfaces: A combined density functional and quantum chemical molecular dynamics study[J]. Corrosion Science, 2013, 73: 18-31.
- [14] 刘天佐, 刘娜, 沈婕, 等. 影响 Ni-20Cr 电热合金使用寿命因素的研究现状[J]. 有色金属, 2010, 62(4): 34-37.
- [15] 邹兴政, 南宏强, 韩磊, 等. 电热合金的研究现状及发展趋势[J]. 铸造技术, 2009, 30(4): 554-557.
- [16] 于朝清, 易立, 徐永红, 等. Ni80Cr20 高电阻电热合金的工艺技术研究现状[J]. 电工材料, 2014(4): 19-23, 27.
- [17] 夏天东, 吕永超, 王晓军, 等. Mo 合金化对 Ni-20Cr 合金显微组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(5): 540-543.
- [18] 张强, 丁一, 赵丽丽, 等. 电热合金材料浅析[J]. 热加工工艺, 2020, 49(21): 1-5, 10.

(编辑: 刘晨辉)