

Mar-M247 高温合金 900 °C 下的氧化行为研究

高振桓^{1,2} 杨乐馨^{1,2} 巩秀芳^{1,2} 聂丽萍^{1,2} 潘苗苗^{1,3} 隆彬^{1,2} 宋小龙³
(1.长寿命高温材料国家重点实验室; 2.东方电气集团东方汽轮机有限公司;
3.西安交通大学金属材料强度国家重点实验室)

摘要 为探究燃气轮机用高温合金在服役环境中组织结构变化及其对合金氧化性能的影响,利用扫描电镜和能谱表征了 Mar-M247 镍基高温合金在 900 °C 长时效后的显微组织,研究其在 1 000、3 000、5 000、8 000 h 时效后的氧化性能。结果表明,时效 1 000 h 的氧化初期合金表面氧化物相变化较快,Al₂O₃ 氧化膜不完整,氧化膜增厚较快;随着氧化时间增加,富 W 氧化膜内生成大量孔洞和岛状不连续 WO₂,导致内层 Al₂O₃ 膜界面发生剥落,外层氧化膜结构得到简化,内层 Al₂O₃ 膜增厚且变得均匀;时效 8 000 h 后氧化层总厚度和内层 Al₂O₃ 膜变化幅度明显减小,整个氧化膜结构趋于稳定。由于内层保护性 Al₂O₃ 膜的增厚和结构均匀连续,使得合金的氧化性能提高。

关键词 镍基高温合金;长期时效;微观组织;氧化膜;氧化层剥落

中图分类号 TG146.1⁺5; TG115.25; TG156.92 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.02.004 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:



Oxidation Behaviour of Mar-M247 Super Alloy at 900 °C
Gao Zhenhuan^{1,2}, Yang Lexin^{1,2}, Gong Xiufang^{1,2}, Nie Liping^{1,2},
Pan Miaomiao^{1,3}, Long Bin^{1,2}, Song Xiaolong³

(1.State Key Laboratory of Long-Life High Temperature Materials; 2.Dongfang Electric Corporation of Dongfang Turbine Co., Ltd.; 3.State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University)

Abstract: In order to explore the structural transformation of superalloys for gas turbines in the service environment and their effects on the oxidation performance of the alloys, the microstructure of the Mar-M247 nickel-based superalloy after long-term aging at 900 °C was characterized by scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy, and the oxidation performances were investigated after different aging time. The results reveal that surface oxide phases of the alloy is changed fast and the oxide structure is complex at the initial stage of aging 1 000 h. The Al₂O₃ film is incomplete with thickness increasing obviously. As the oxidation time increases, a large number of holes and discontinuous island-like WO₂ are generated in the W-rich film, Leading to the peeling of the inner Al₂O₃ film interface. The structure of outer oxidation film is simplified and the inner Al₂O₃ film grows and becomes uniform. After aging for 8 000 h, the thickness of whole oxidation film and rangeability of the inner Al₂O₃ film are decreased significantly. The whole oxidation structure tends to be stable. Due to the thickening of the protective Al₂O₃ film and homogeneous continuous structure, the oxidation performance of Mar-M247 superalloy is optimized.

Key Words: Ni-based Superalloys, Long-term Aging, Microstructure, Oxidation Film, Oxidation Layer Peeling

收稿日期:2020-10-19;修改稿收到日期:2020-11-18
基金项目:四川省科技计划资助项目(2018JY0391)
第一作者简介:高振桓,男,1986 年出生,高级工程师,四川德阳(618000),E-mail: gaozhenhuan@dongfang.com
通信作者:巩秀芳,女,1980 年出生,教授级高级工程师,四川德阳(618000),E-mail: gongxiufang@dongfang.com
引用格式:高振桓,杨乐馨,巩秀芳,等. Mar-M247 高温合金 900 °C 下的氧化行为研究[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(2):147-152.
GAO Z H, YANG L X, GONG X F, et al. Oxidation behaviour of Mar-M247 super alloy at 900 °C[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(2):147-152.

[26] HU D, BOTTEN R R. Phase transformations in some TiAl-based alloys[J]. Intermetallics, 2002(10): 701-715.

[27] CHAKRABORTY S, CHATTOPADHYAY P P, GHOSH S K, et al. Incorporation of prior knowledge in neural network model for continuous cooling of steel using genetic algorithm[J]. Applied Soft Computing, 2017, 58: 297-306.

[28] SCHWAIGHOFER E, CLEMENS H, MAYER S, et al. Micro-

structural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase γ-TiAl based alloy[J]. Intermetallics, 2014, 44: 128-140.

[29] GAO S, XU X, SHEN Z, et al. Microstructure and properties of forged plasma arc melted pilot ingot of Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) alloy[J]. Materials Science & Engineering, 2016, A677: 89-96.

(编辑:彭瑾)

高温合金因其优异的综合性能在航空航天和能源动力等领域发挥着重要作用^[1]。Mar-M247 合金是一种镍基铸造高温合金,作为某型号工业燃气轮机的涡轮叶片材料,长期服役于高温、高应力、氧化及腐蚀性环境中,这不仅要求其具有良好的高温力学性能,还要具有良好的抗氧化腐蚀能力。高温环境下涡轮叶片所用合金的抗氧化能力是决定其使用寿命的主要因素之一^[2]。合金表面生成的连续且致密的氧化膜能有效提高合金的氧化能力,且 Al₂O₃ 保护膜比 Cr₂O₃ 的抗氧化能力更好^[3]。

镍基高温合金存在多种相结构,在长期时效后合金中 γ 基体、 γ' 相、碳化物等组织的形貌和尺寸变化以及对材料力学性能的影响研究较多^[4~9],但对长期时效后合金表面氧化层的关注较少。研究发现,高温合金在氧化过程中可能会出现许多不同的氧化产物,如 NiO、Al₂O₃、Cr₂O₃、TiO₂、Ta₂O₅ 等常见的金属氧化物以及 (Ni,Co)Cr₂O₄、(Ni,Co)Al₂O₄、CrTaO₄ 等尖晶石类氧化物^[10,11]。不同的合金由于元素含量、氧化温度不同,形成的氧化产物也不尽相同。袁超等^[12]研究了 K35 镍基高温合金在 800 ℃ 的高温氧化行为,氧化膜以 Cr₂O₃ 为主,同时含有少量 NiCr₂O₄ 和 TiO₂。韩朝等^[13]研究了 Al 含量对 Ni-Cr-Al-Fe 基铸态合金抗氧化性能的影响,发现在 1 000 ℃ 预氧化及 600 ℃ 氧化时,Al 含量越高越有利于单一 Al₂O₃ 氧化膜的形成,并且随氧化时间的延长,合金表面局部区域形成尖晶石类氧化物或其他复杂氧化物。卢旭东等^[14]研究了一种含 Ti 镍基合金在 950 ℃ 的恒温氧化行为时,发现 100 h 后外氧化层为 TiO₂,中间层为 Cr₂O₃、NiCr₂O₄、CrTiO₃ 和 NiAl₂O₄,内氧化层是 Al₂O₃,氧化过程中氧化物有少量剥落。LITZ J 等^[15]研究了 IN738LC 镍基高温合金表面氧化膜的生成,发现在 1 100 ℃ 氧化 100 h 后合金表面的氧化物有 NiO、Cr₂O₃、Al₂O₃、NiAl₂O₄、NiCo₂O₄、TiO₂。

以上研究多集中在短时氧化中,且氧化物以 Cr₂O₃ 为主,而对长时氧化和形成致密 Al₂O₃ 膜的氧化行为报道很少。本课题研究了经长期时效后 Mar-M247 镍基高温合金的表面氧化膜的组成与演变,为 Mar-M247 合金抗氧化性的研究提供参考。

1 试验方法

采用 Mar-M247 合金(名义化学成分见表 1),经真空感应熔炼后精密铸造。将标准热处理后的试样装入高温箱式电阻炉中在 900 ℃ 下进行 1 000、3 000、5 000 和 8 000 h 氧化。氧化结束后,用线切割加工出 1 cm 厚的试样,依次经过镶样、磨制、抛光、腐蚀后获得金相试样。通过 ThermoFisher Apreo S 型扫描电镜(SEM)和 Bruker X-Flash 6|60 型能谱仪(EDS)观察和分析试样表面氧化膜的形貌和组成。采用 Image-Pro Plus 软件对氧化膜进行厚度测量时,依次选取相同倍数下的 5 张 SEM 照片并取平均值。使用 HSC chemistry 9.0 软件对氧化物形成吉布斯自由能进行计算。

表 1 Mar-M247 合金的名义化学成分

Tab.1 Nominal chemical composition of Mar-M247 alloys %					
w_B					
Co	Cr	Mo	W	Ta	Al
9.0~11.0	8.0~8.8	0.5~0.8	9.5~10.5	2.8~3.3	5.3~5.7
Hf	Zr	B	C	Ni	
1.2~1.6	0.03~0.08	0.01~0.02	0.13~0.17	余量	

2 试验结果与分析

2.1 氧化膜横截面形貌

图 1 为 Mar-M247 合金在 900 ℃ 经不同时间长期氧化后的氧化膜截面形貌。从图 1a 看出,有多层膜结构存在,膜中存在大量孔洞,整个膜层较厚。经 3 000 h 氧化后,氧化层变薄,大而聚集的孔洞逐渐消失,深灰色

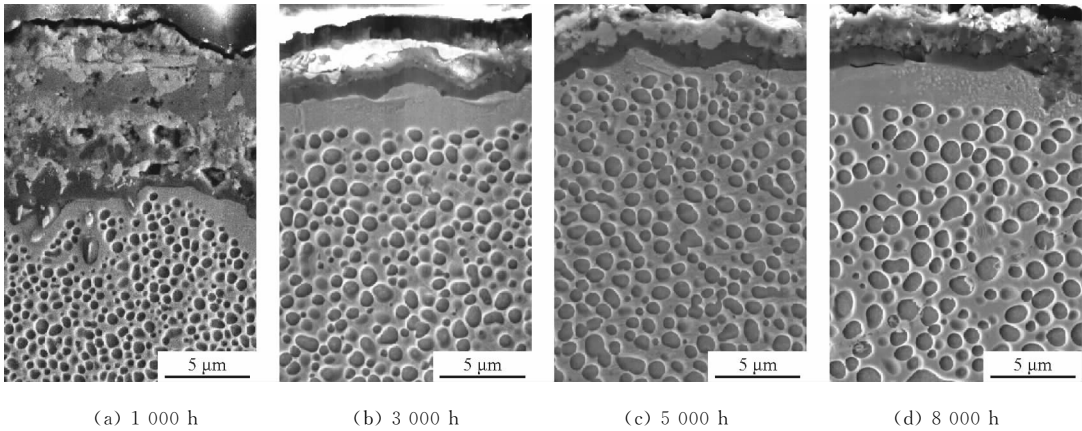


图 1 Mar-M247 合金在 900 ℃ 经不同时间氧化后氧化膜截面形貌

Fig.1 SEM photographs of the cross section morphology of the oxide film after long-term oxidation at 900 ℃ and different time

膜层逐渐增厚,见图 1b。经 5 000 h 和 8 000 h 后氧化膜变得连续均匀,氧化层总厚度变化不大,见图 1c 和图 1d。除合金表层氧化外,组织内部出现了因时效而退化的贫化层,贫化区域 γ' 相出现分解。

图 2 为不同氧化时间下氧化层总厚度与 Al_2O_3 内层厚度测量结果。可以看出,经 1 000 h 氧化后氧化膜厚度约为 9.0 μm , Al_2O_3 内层厚约为 0.4 μm ;在 3 000 h 氧化后氧化层总厚度减小,而 Al_2O_3 内层厚度增加;经 8 000 h 氧化后氧化膜厚度减小为 3.2 μm , Al_2O_3 内层增厚至 0.9 μm 。当 Al_2O_3 内膜厚度增加时,整个氧化膜的总厚度反而减小,即 Al_2O_3 膜的氧化保护减缓了基体的氧化程度,提高了其抗氧化性。

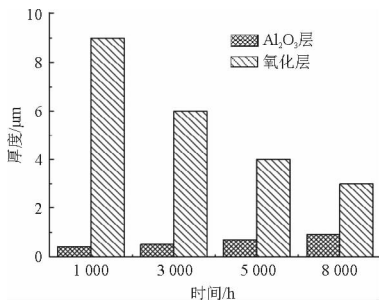


图 2 氧化层总厚度与 Al_2O_3 内层厚度同氧化时间的关系
Fig.2 The relationship of the thickness of whole oxidation film and the inner Al_2O_3 film with the aging time

2.2 氧化膜横截面成分

图 3 为 Mar-M247 合金在 900 ℃ 氧化 1 000 h 后氧化膜横截面的元素面扫描和线扫描分布。由图 3a 和

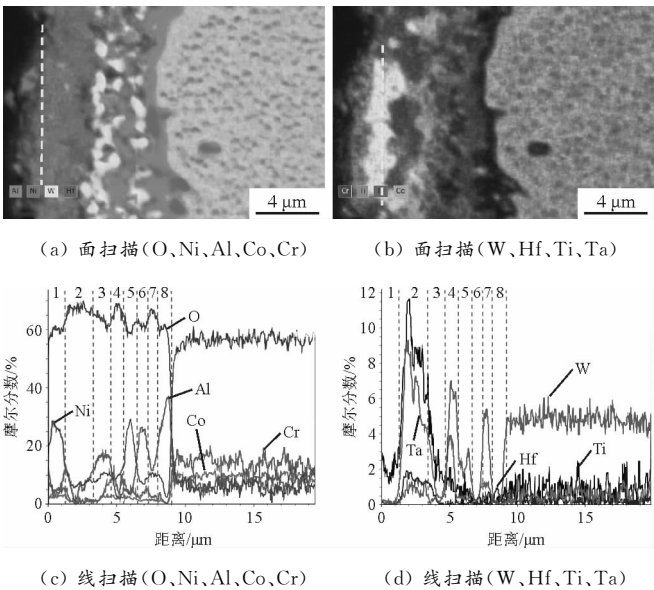


图 3 合金在 900 ℃ 氧化 1 000 h 后自氧化膜表面
向基体方向截面元素面扫描和线扫描

Fig.3 Surface and line scanning of the cross section element from the oxidation surface to the substrate after aging at 900 ℃ for 1 000 h

图 3c 可知,氧化膜最外层 Ni 富集,第 3、6、8 层中 Al 富集,由图 3a 知,氧化层中深色标记的位置 Ni 富集(第 1 层和不连续的第 5 层),从图 3b 及图 3d 看出,氧化膜次外层存在 Ti、Ta、Hf 富集,第 4 层中存在 W、Ta 富集,第 7 层存在 W 富集。

在 900 ℃ 氧化 1 000 h(见图 1a)后各层氧化膜的平均成分见表 2。最外层主要结构应为 NiO,次外层中 Ti、Ta、Hf 含量分别为 9.95%、8.38%、1.78%,明显高于其他层,由于次外层中 Ni 含量不高,除可能形成少量 NiTiO_3 、 NiTa_2O_6 外,此处应该是其各自的氧化物 TiO_2 、 Ta_2O_5 及 HfO_2 ,第 3、6 层中 Al 含量较高,氧化物以 Al_2O_3 为主,第 4 层中除 Ni 外,Cr 和 W、Ta 含量也较高,可能的氧化物为 NiCr_2O_4 、 NiWO_4 及 NiTa_2O_6 ,由图 3a 和图 3b 可见,此层开始形成断续岛状的富 W 及富 Ta 的氧化物颗粒,由图 3a 可见,第 6 层形成的 Al_2O_3 膜不致密,第 7 层富集的 W 含量高于其他层,因该层中存在较高含量的 Ni,富 W 的氧化物可能为 NiWO_4 和 WO_2 ,氧化物断续呈岛状分布。第 8 层 Al 摩尔分数接近 40%,该层为连续的 Al_2O_3 膜。对比图 1a 可知,W 存在的氧化层中,氧化物呈岛状不连续分布,且除 Al_2O_3 层外,该层最靠近基体,这可能是在后续时效过程中导致氧化膜剥落的一个重要原因。

表 2 900 ℃ 氧化 1 000 h 后各层氧化膜的平均成分

氧化层	aging at 900 ℃ for 1 000 h									%
	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Ta	W	Hf	
1	59.17	3.50	1.58	3.92	2.89	28.83	0.11	—	—	
2	70.37	2.61	9.95	—	0.31	5.43	8.38	1.17	1.78	
3	61.65	22.77	0.82	2.04	2.11	10.33	0.22	0.08	—	
4	67.37	3.08	1.13	8.43	2.62	8.99	3.03	5.34	—	
5	58.36	3.72	—	2.37	2.28	32.42	—	0.86	—	
6	61.33	33.26	—	2.87	0.44	1.80	0.04	0.10	0.15	
7	65.69	12.94	—	3.07	1.46	10.17	0.23	5.98	0.47	
8	60.50	37.64	—	0.29	—	0.84	0.09	0.03	0.63	

图 4 为 Mar-M247 合金在 900 ℃ 氧化 3 000 h 后氧化膜横截面元素面扫描和线扫描分布。由图 4a 和图 4b 看出,在 900 ℃ 氧化后氧化层数减少,氧化结构中大的岛状和孔洞结构消失,氧化膜厚度变薄,结构大致简化为 3 层。从图 4c 看出,氧化层中的 Al 含量从外到内逐渐升高,形成了连续的梯度。由图 4c 和图 4d 看出,最外层主要富含 Hf、Ta,几乎不含 Ni,其中 Hf 最高含量已达到 28% 以上,氧化物主要为 HfO_2 ,中间层富含 Al,并含有一定含量的 Ni、Cr、Ti,其中 Al、Ni、Cr 及 Ti 等 4 种元素的摩尔分数分别约为 25%、8%、4% 和 2%,所以该层除可能形成 NiAl_2O_4 、 NiCr_2O_4 及 NiTiO_3 外,主要氧化物是 Al_2O_3 。从图 4b 看出,Ti 形成

的氧化物,在中间层中主要呈现不连续的絮状。靠近基体处厚度均匀且致密的氧化层中 Al 含量接近 40%,该层为 Al_2O_3 。另外,氧化层中未发现富 W 氧化物。

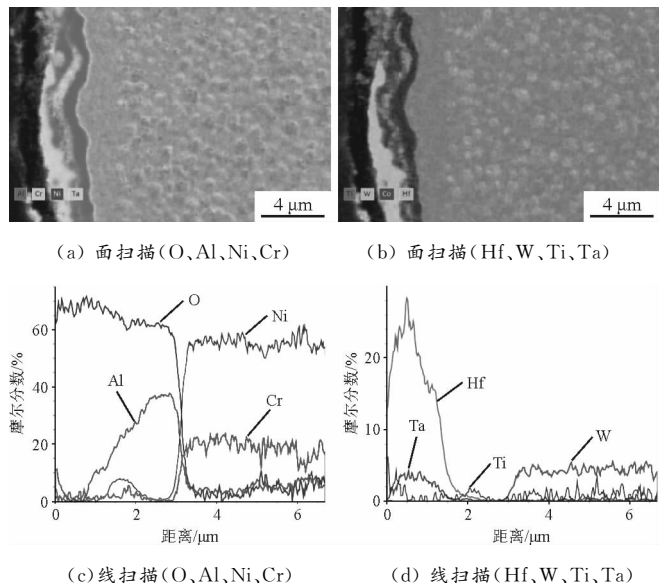


图 4 合金在 900 °C 时效 3 000 h 后自氧化膜表面
向基体方向截面元素面扫描和线扫描

Fig.4 Surface and line scanning of the cross section element from the oxidation surface to the substrate after aging at 900 °C for 3 000 h

图 5 为 Mar-M247 合金在 900 °C 氧化 5 000 h 后氧化膜横截面元素的面扫描和线扫描分布图。结合图 1c 发现,相比于 3 000 h 的时效,由图 5a 和图 5b 可见,5 000 h 后氧化膜结构变为两层,但外层氧化膜成分比较复杂,从图 5c 和图 5d 看出,该层膜中主要含 Ti、Ta、

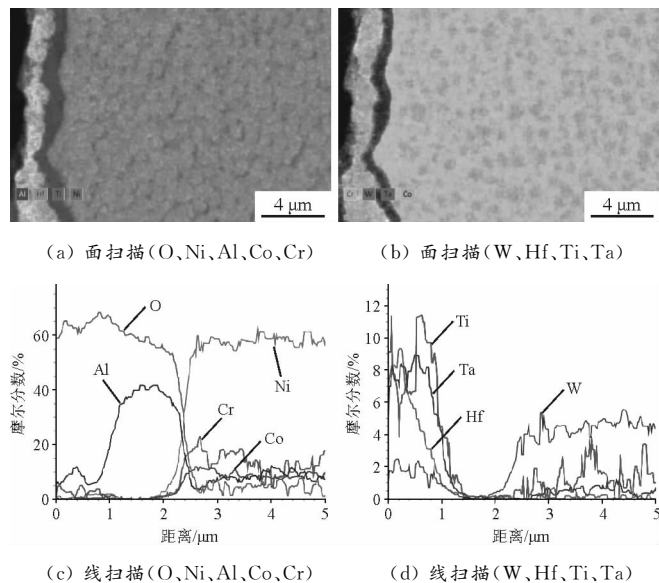


图 5 合金在 900 °C 时效 5 000 h 后自氧化膜表面
向基体方向截面元素面扫描和线扫描

Fig.5 Surface and line scanning of the cross section element from the oxidation surface to the substrate after aging at 900 °C for 5 000 h

Hf、Al、W 及 Cr,其中 Ti、Ta 及 Al 摩尔分数均在 5%~12%之间,Hf 在 1%~10%之间,Cr 在 5%以下,W 在 2%左右。由于外层中几乎不含 Ni,说明未形成含 Ni 的尖晶石氧化物,依据元素含量判断该层主要是各自的氧化物 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 Cr_2O_3 和少量 WO_2 。内层是由摩尔分数约为 60%和 40%的 O 和 Al 形成的均匀致密的 Al_2O_3 氧化层。

图 6 为 Mar-M247 合金在 900 °C 氧化 8 000 h 后氧化膜横截面元素面扫描和线扫描分布。与 5 000 h 的氧化膜结构相似,图 6a 可大致分为 3 层,从图 6b 和图 6d 可知,最外层为呈岛状松散分布的富 Hf、Ti、Ta 氧化物颗粒,从图 6c 看出,Al 含量由外及内逐渐升高,外层中还有 2%~9%的 Hf、2%~8%的 Ti、4%~7%的 Ni、3%~5%的 Cr、2%的 Co 以及最高 2%的 Ta,推定该层除可能含有 NiTiO_3 、 NiTa_2O_6 、 $(\text{Ni},\text{Co})(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ 外,还存在 HfO_2 、 TiO_2 。从图 6d 看出,中间层主要含约 30%的 Al 和 6%的 Ti;从图 6a 也看出,该层结构为 Al_2O_3 包裹 TiO_2 氧化物。紧挨基体的内层判断为致密的 Al_2O_3 层。

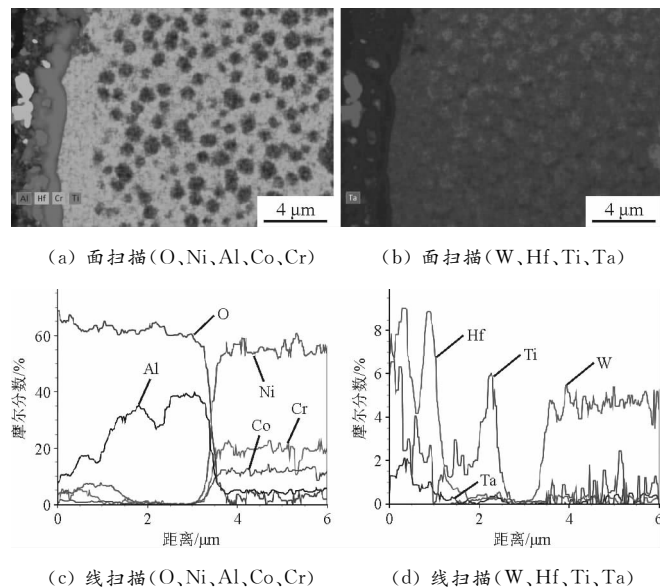


图 6 合金在 900 °C 时效 8 000 h 后自氧化膜表面
向基体方向截面元素面扫描和线扫描

Fig.6 Surface and line scanning of the cross section element distribution from the oxidation surface to the substrate after aging at 900 °C for 8 000 h

2.3 讨论

Mar-M247 合金在 900 °C 长时氧化,1 000 h 初期,合金表面氧化物相变化较快,多种元素都能发生氧化反应,氧化层结构复杂,Ni 浓度最高,在各层膜中均有存在,氧化的难易程度与浓度直接相关,通常镍合金的最外层形成 NiO ^[16]。 Al_2O_3 致密层的形成条件需要较低的氧分压,通常小于 10^{-9} Pa 才能稳定形成,故 Al_2O_3

在最内层容易形成^[17]。CrO₃在 900 °C 不稳定,容易挥发,各层中 Cr 含量均不高,无法形成稳固的含 Cr 氧化层。从扩散系数的角度考虑,Hf、Ti、Ta 的扩散系数比 W 快^[18,19],更易在最外层形成。从吉布斯自由能的角度看,以每摩尔 O₂在 900 °C 下形成氧化物的吉布斯自由能进行比较,相对于 WO₂形成能 -377 kJ/mol, TiO₂、Ta₂O₅、HfO₂的形成能分别为 -732、-611、-897 kJ/mol,其吉布斯自由能更小且差别不大,故 Ti、Ta、Hf 的氧化层在 W 的氧化层外侧。

合金中简单的氧化相包含 NiO、Ta₂O₅、TiO₂、HfO₂等,WO₂不稳定氧化相以及 Al₂O₃保护性氧化相 3 类。由于前两类氧化相本身不具有保护性,且保护性的 Al₂O₃薄膜在刚形成时不够完整,使得氧离子容易到达合金表层,加快材料进一步氧化,氧化膜增厚较快。通常在高温下容易形成具有保护性的 Al₂O₃氧化膜,当温度较低时形成连续保护性 Al₂O₃氧化膜需要较长的时间^[17],Mar-M247 合金在 900 °C 氧化 100 h 后依然无法形成连续的 Al₂O₃氧化膜^[20],1 000 h 后开始形成多层结构的 Al₂O₃膜,除最内层 Al₂O₃氧化膜外,其余各层并不连续,最内层氧化膜还含有 Ni、Ta、W、Hf、Cr 等元素,显示膜中还可能存在其他氧化物。当继续延长氧化时间,由图 2 可知,氧化 3 000 h 后外层氧化膜发生明显的剥落,内层 Al₂O₃氧化膜增厚并变得连续致密,且几乎不存在其他元素,当氧化时间继续延长至 5 000 h 后,氧化膜层数明显减少,氧化膜结构变得简单,氧化至 8 000 h 后,氧化层总厚度和内层 Al₂O₃氧化膜变化幅度明显缩小。

在 1 000 h 氧化后的氧化层结构中发现内层 Al₂O₃膜前方存在富 W 氧化物,该氧化物呈岛状松散分布,氧化层中存在孔洞,极易造成剥落。此外,随氧化时间延长,氧化层结构变得简单,且氧化 5 000 h 后仅剩 2 层结构,可以推测剥落极大可能从内层 Al₂O₃膜与其他氧化层界面处发生,剥落后继续氧化过程中又在 Al₂O₃膜前方生成其他类型氧化物。

内层 Al₂O₃膜增厚且致密化有利于合金抗氧化性能的提升,随着氧化时间继续延长,合金元素和氧只能通过 Al₂O₃膜扩散来生成外层氧化物。氧化 3 000 h 后,内层 Al₂O₃膜厚度为 0.5 μm,氧化层总厚度为 6.4 μm,氧化膜层结构减少为 3 层,同时,由于 Al 的选择性氧化,合金中 γ'相分解加快,贫化层厚度增加,Al₂O₃层继续增厚并变得均匀致密。时效 5 000 h 后内层 Al₂O₃膜厚度为 0.7 μm,氧化层总厚度约为 3.8 μm,氧化膜层结构为 2 层,氧化层总厚度增加速度变慢,时效 8 000 h 后,内层 Al₂O₃膜厚度为 0.9 μm,氧化膜厚度约为 3.2 μm,氧化层厚度和结构都趋于稳定。从 5 000 h 和

8 000 h 的氧化结构来看,其形成的外层氧化膜的结构较 3 000 h 简单,可以认为增厚的 Al₂O₃膜在一定程度上阻碍了合金元素和氧的扩散,提高了合金的抗氧化性能。

合金表面氧化膜发生剥落这一现象是由氧化膜中的内应力导致的^[21,22]。氧化膜中存在两种内应力,一种是在氧化过程中产生的生长应力,另一种是冷却过程中由于温度变化而产生的热应力^[21,23]。研究发现,热应力要比生长应力低一个数量级,故可以认为氧化膜发生开裂和剥落是由生长应力引起的,热应力仅起促进氧化层剥落作用^[24]。通常认为生长应力是由氧化物与形成氧化物的金属之间的体积差产生的,当氧化膜在合金基体表面形成时,体积差可以用 P_{BR} 值(Pilling-Bedworthratio)来表示^[21,22]。

$$P_{BR} = \frac{V_{OX}}{V_M} \quad (1)$$

式中, V_M 为金属原子的摩尔体积; V_{OX} 为金属原子生成的氧化物的摩尔体积。体积差与生长应变 ϵ 之间的关系可表示为^[25]:

$$\epsilon = \sqrt[3]{P_{BR}} - 1 \quad (2)$$

根据胡克定律可得生长应力 σ_G 为:

$$\sigma_G = \epsilon E_{OX} \quad (3)$$

式中, E_{OX} 为氧化物的杨氏模量。当 P_{BR} 值小于 1 时,在氧化膜中产生拉应力,当 P_{BR} 大于 1 时,在氧化膜中产生压应力, P_{BR} 值与 1 的差距越大,产生的生长应力就越大^[21]。

Al₂O₃的 P_{BR} 值为 1.29^[26],接近 1,说明 Al₂O₃与 Al 原子的体积相近,氧化膜生长过程中的内应力较小,能够在金属基体表面形成完整、致密的氧化膜(见图 1b 和图 1c),由于其热稳定性较好,通常与合金基体紧密相连,对基体起到较好的保护作用;而 Cr₂O₃、NiCr₂O₄ 和 Ta₂O₅ 等氧化物的 P_{BR} 值(分别为 2.02、2.05 和 2.47^[26])远大于 1,生长应力较大。当生成的氧化膜较薄时,氧化膜可以通过塑性变形来释放内应力,但随着氧化反应的进行,氧化膜不断生成并增厚,这时塑性变形难以进行,导致氧化膜内的应力不断增大,当应力超过氧化膜的结合强度时,氧化膜便发生开裂和剥落,从而使氧化膜变薄^[27]。值得一提的是,WO₂的 P_{BR} 值为 1.87^[26],生长过程中产生的生长应力较大,观察到富 W 的氧化物在氧化层中紧贴于 Al₂O₃膜的外侧出现(见图 3a),层间还存在大量的孔洞,在 3 000 h 氧化后氧化膜变薄,且几乎没有富 W 氧化物的存在,说明富 W 氧化层一旦发生剥落,外层氧化物也随之剥落,从而使氧化膜变薄,说明 W 对 Mar-M247 合金的抗氧化性能有害。

3 结 论

Mar-M247 合金在 900 ℃氧化 1 000 h 后表面形成了多层状氧化膜,其中在内层 Al_2O_3 膜前方形成了富 W 的氧化膜,该层膜中存在大量孔洞,且 WO_2 氧化物呈岛状松散分布,在继续氧化过程中,易在与内层 Al_2O_3 膜的界面处发生剥落。氧化 3 000 h 后,氧化膜厚度变薄,发生了明显的氧化层剥落。氧化 5 000 h 和 8 000 h 后氧化膜厚度和结构趋于稳定,内层 Al_2O_3 膜继续增厚且结构均匀连续,提高了合金的抗氧化性。

参 考 文 献

- [1] 黄嘉鹏,杨斌,汪航. 镍铬铝合金的高温氧化行为[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(4): 41-45.
- [2] 费孝顺,赵玉涛,梁向锋,等. 一种新型高温合金在 900 和 1 100 ℃下 200 h 的氧化行为[J]. 材料科学与工艺, 2018, 26(5): 59-65.
- [3] 程印,王新广,刘金来,等. 一种含 Ru 镍基单晶高温合金的高温氧化行为[J]. 材料导报, 2018, 32: 355-357.
- [4] HOU J S, GUO J T. Influence of thermal exposure on the microstructures and mechanical properties of a superalloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2006, 15(1): 67-75.
- [5] KIMA I S, CHOI B G, HONG H U, et al. Influence of thermal exposure on the microstructural evolution and mechanical properties of a wrought Ni-base superalloy[J]. Materials Science and Engineering, 2014, A593: 55-63.
- [6] LIU T, DONG J S, WANG L, et al. Effect of long-term thermal exposure on microstructure and stress rupture properties of GH3535 superalloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(3): 269-279.
- [7] KOUL A K, WALLACE W. Microstructural changes during long time service exposure of udimet 500 and nimonic 115[J]. Metallurgical Transactions, 1983, A14: 183-189.
- [8] ZHANG H W, QIN X Z, WU Y S, et al. Effects of Cr content on the microstructure and stress rupture property of a directionally solidified Ni-based superalloy during long-term thermal exposure[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A718: 449-460.
- [9] 孙永辉,高强,唐晓华,等. DD5 单晶高温合金在长期时效和持久性能试验中的 γ' 相演化[J]. 铸造, 2018, 67(9): 778-780.
- [10] HUANG L, SUN X F, GUAN H R, et al. Oxidation behavior of the directionally solidified Ni-base superalloy DS951 in air[J]. Oxidation of Metals, 2005, 64(5-6): 303-318.
- [11] CHEN J H, ROGERS P M, LITTLE J A. Oxidation behavior of several chromia-forming commercial nickel-base superalloys[J]. Oxidation of Metals, 1997, 47(5/6): 381-340.
- [12] 袁超,郭建亭,李云,等. 铸造镍基高温合金 K35 的高温力学和高温氧化行为[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(7): 238-243.
- [13] 韩朝,刘咏,王岩,等. Ni-Cr-Al-Fe 基铸态合金的高温氧化行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(6): 806-814.
- [14] 卢旭东,郭策安,阎明,等. 一种含 Ti 镍基合金在 950 ℃的恒温氧化行为[J]. 沈阳理工大学学报, 2011, 30(5): 72-90.
- [15] LITZ J, RAHMEL A, SCHORR M, et al. Scale formation on the Ni-base superalloys IN939 and IN738LC[J]. Oxidation of Metals, 1988, 32: 167-184.
- [16] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals[M]. Britain: Cambridge University Press, 2006.
- [17] GOMEZ-VIDAL J C, FERNANDEZ A G, TIRAWAT R, et al. Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. I: Pre-oxidation treatment and isothermal corrosion tests[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 166: 222-233.
- [18] JANOTTI A, KRČMAR M, FU C L, et al. Solute diffusion in metals: Larger atoms can move faster[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(8): 085901.
- [19] KRČMAR M, FU C L, JANOTTI A, et al. Diffusion rates of 3d transition metal solutes in nickel by first-principles calculations[J]. Acta Materialia, 2005, 53(8): 2 369-2 376.
- [20] 潘苗苗,高振桓,巩秀芳,等. 镍基铸造高温合金 Mar-M247 的高温氧化行为[J]. 铸造, 2020, 69(8): 797-802.
- [21] XU C H, GAO W. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys[J]. Materials Research Innovations, 2000(3): 231-235.
- [22] SAUNDERS S R J, MONTEIRO M, RIZZO F. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review[J]. Progress in Materials Science, 2008, 53(5): 775-837.
- [23] EVANS H E, LOBB R C. Conditions for the initiation of oxide-scale cracking and spallation[J]. Corrosion Science, 1984, 24(3): 209-222.
- [24] ZHENG L, ZHANG M C, CHELLALI R, et al. Investigations on the growing, cracking and spalling of oxides scales of powder metallurgy Rene95 nickel-based superalloy[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 9 762-9 767.
- [25] PANICAUD B, GROSSEAU-POUSSARD J L, DINHUT J F. On the growth strain origin and stress evolution prediction during oxidation of metals[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(16): 5 700-5 713.
- [26] 王海涛. 复合氧化膜对铁基高温合金抗氧化性能影响与机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [27] 洪笑宇,刘青欢,徐裕来,等. 新型镍基高温合金 1 100 ℃氧化行为的研究[J]. 上海金属, 2018, 40(5): 55-61.

(编辑:刘卫)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com