

稀土 Y 对 Cr20Ni80 电热合金高温抗氧化性的影响

谢 霄¹ 王晓军^{1,2} 夏天东^{1,2}

(1.兰州理工大学材料科学与工程学院; 2.兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室)

摘 要 采用非自耗真空电弧熔炼炉制备了 4 种不同稀土 Y 含量的 Cr20Ni80 合金,探讨稀土对合金高温抗氧化性的影响。通过 XRD、SEM、EPMA 等分析手段研究了稀土含量对 Cr20Ni80 电热合金在 1 000 ℃ 下的高温氧化行为。结果表明,Y 显著改善了 Cr20Ni80 合金的高温抗氧化性,氧化膜的致密度与基体合金的粘附性得到增强,氧化膜主要成分为 Cr_2O_3 ,此外还有一定量的 NiCr_2O_4 ,其中添加 0.3% 的 Y 后 Cr20Ni80 合金的高温抗氧化性最好。

关键词 稀土元素;氧化膜;高温氧化;电热合金

中图分类号 TG146.1⁺5

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.04.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Rare Earth Y on Oxidation Resistance of Cr20Ni80 Electrothermal Alloy at High Temperature

Xie Xiao¹, Wang Xiaojun^{1,2}, Xia Tiandong^{1,2}

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

2.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,

Lanzhou University of Science and Technology)

Abstract: Four kinds of Cr20Ni80 alloys with different rare earth Y contents were prepared by non-consumable vacuum arc melting furnace, and the effect of rare earth on high temperature oxidation resistance of alloy was explored. The oxidation behavior of alloys at 1 000 ℃ were investigated by XRD, SEM and EPMA. The results indicate that Y addition can significantly improve the high-temperature oxidation resistance of the alloy, and the density of the oxide film and the adhesion of the matrix alloy are enhanced. The main component of the oxide film is Cr_2O_3 with a certain amount of NiCr_2O_4 , among which the alloy with 0.3% Y has the desirable high-temperature oxidation resistance.

Key Words: Rare Earth Elements, Oxide Film, High Temperature Oxidation, Electrothermal Alloy

Cr20Ni80 电热合金从室温到高温均是单相奥氏体组织,具有较高的电阻率、较低的电阻温度系数,较好的高温强度与高温抗氧化性,被广泛应用于加热设备与工业电炉中^[1,2]。镍铬电热合金通常在高温环境下通过形成 Cr_2O_3 钝化膜来提高合金的高温抗氧化性,然而当合金在高于 950 ℃ 环境下使用时, Cr_2O_3 会与氧化性气氛反应形成具有挥发性的 CrO_3 ,该氧化物的大量生成会产生大量的孔洞,从而为氧气的快速渗入提供快速通道,进一步影响合金的高温抗氧化性^[3]。研究发现,当合金中添加一定量的活性元素时可以显著改善合金的高温抗氧化性,活性元素通过降低合金的氧化速率和提高合金氧化膜的粘附性来提高其抗高温氧化性能^[4]。

WANG J 等^[5]研究了 La 对 Ni-20Cr-18W-1Mo 高温氧化行为的影响,发现 La 的添加显著改善了氧化膜与合金基体间的键合能力,其高温抗氧化性也明显提高。付广艳等^[6]研究了 Y_2O_3 含量对 Ni-20Cr-2.5Al 合金高温抗氧化行为的影响,发现随着 Y_2O_3 含量增加,合金氧化增重呈现出逐渐下降的趋势,高温抗氧化能力得到提高。尚根峰等^[7]研究了 Y-La 添加对镍基单晶高温合金界面反应及循环氧化行为的影响,发现活性元素的适量加入会明显提高合金的高温抗氧化性能,减少合金氧化膜的剥落,当添加过量时会加速合金的氧化,恶化其高温抗氧化性。SHI Z X 等^[8]研究了 Y 的添加对镍基单晶合金高温抗氧化性的影响,发现 Y 增强了

收稿日期:2021-09-26;修改稿收到日期:2021-10-18

基金项目:甘肃省省级重大专项基金资助项目(145RTSA004)

第一作者简介:谢霄,男,1995 年出生,硕士研究生,兰州(730050),E-mail:1137229422@qq.com

通信作者:夏天东,男,1965 年出生,教授,兰州(730050),E-mail:184789621@qq.com

引用格式:谢霄,王晓军,夏天东. 稀土 Y 对 Cr20Ni80 电热合金高温抗氧化性的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(4):482-485.

XIE X, WANG X J, XIA T D. Effects of rare earth Y on oxidation resistance of Cr20Ni80 electrothermal alloy at high temperature[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(4):482-485.

合金基体与氧化膜间的粘附性,降低了氧化膜的剥落倾向并减小了氧化膜的厚度。本课题制备了 4 种不同 Y 含量的 Cr20Ni80 合金,研究其对合金高温氧化速率与氧化膜粘附性的作用机理,为提高 Cr20Ni80 合金的高温抗氧化性提供参考。

1 合金制备与试验方法

以 99.95% (质量分数,下同)的纯 Ni、99.5% 的纯 Cr 以及 99.9% 稀土 Y 粉为原料,制备了 Y 含量分别为 0、0.3%、0.5%、1.0% 的 Cr20Ni80 合金。每种合金熔炼 8 次使成分均匀,采用真空非自耗电弧炉熔炼 Cr20Ni80 合金并真空吸铸成 $\phi 10\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的试棒。利用线切割加工成尺寸为 $\phi 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的氧化试样,每组制备 5 个试样,依次用 240~2000 号 SiC 砂纸打磨,再经丙酮与酒精超声清洗,放入干燥箱中烘干待用。将试验坩埚置于略高于氧化温度下烘干,在坩埚冷却到室温时称量,直至坩埚质量不再发生变化。采用 RINT2000 型 X 射线衍射仪对合金氧化膜物相进行分析;采用 ZEISS sigma500 扫描电镜对合金氧化膜的表面形貌进行观察;采用 EPMA-1600 型电子探针针对氧化膜截面进行面扫描,研究氧化膜截面处的元素分布。

2 试验结果与分析

2.1 合金氧化动力学

图 1 为不同 Y 含量的 Cr20Ni80 合金在 1 000 ℃ 下的氧化动力学曲线图。可以看出,4 种合金的氧化动力学曲线均较好地遵循抛物线氧化规律。4 种合金在氧化前期氧化增重幅度都较大,后期趋于平缓。原因可能是在氧化初期,合金表面由于在抛光过程中存在方向不一致的划痕,这为氧化膜的形核与长大提供了条件。此外,由于氧化前期为元素反应控制,根据吉布斯自由能可知,基体元素 Cr 首先会与 O 原子反应形成 Cr_2O_3 ,随着氧化反应进行,基体元素 Ni 还会和 O 原子反应形成 NiO,此外两种氧化物还会通过固相反应生成具有复杂结构的 NiCr_2O_4 尖晶石相氧化物,从而致使合金在氧化前期氧化速率增大。当合金表层形成一定厚度的氧化膜后,氧化膜会阻止空气中的氧原子向合金内部扩散,同时也阻挡了基体元素 Ni 和 Cr 的向外扩散,此时氧化膜的生长受控于离子通过氧化膜的扩散过程,所以氧化后期的氧化速率保持平稳。

经计算,4 种不同 Y 含量的 Cr20Ni80 合金在 1 000 ℃ 氧化 100 h 后平均氧化增重分别为 1.52、0.65、0.84、0.78 mg/cm^2 。可以看出,Y 含量为 0.3% 的合金的氧化增重速率最低,相比于未加入 Y 的合金氧化增重速

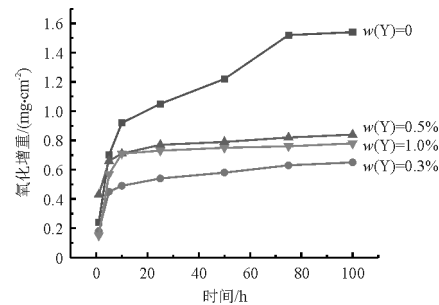


图 1 不同 Y 含量的 Cr20Ni80 的氧化动力学曲线图
Fig.1 Oxidation kinetics curves of Cr20Ni80 alloy with different Y contents

率降低了 57.2%,原因是由于 Y 与合金中的金属阳离子具有相同的扩散通道,而 Y 原子的偏聚是传输机制发生转变的前提,分布在氧化膜晶界处的 Y_2O_3 会阻碍金属阳离子的向外扩散,改变了氧化膜生长的传质机制。对于 Cr_2O_3 ,其生长由金属阳离子的向外扩散占优转变为氧阴离子向内扩散占优^[9],由于阴离子的半径大于金属阳离子的半径,阴离子在氧化膜中的扩散速率低于阳离子的扩散速率,从而降低合金的氧化速率。研究表明,当 Cr20Ni80 合金中的稀土含量过量时反而会对合金的高温抗氧化性不利^[10]。

2.2 氧化膜物相分析

图 2 为 4 种合金经 1 000 ℃ 氧化 100 h 后的 XRD 图谱。可以看出,不含稀土 Y 的合金氧化膜主要由 Cr_2O_3 和具有复杂尖晶石结构的 NiCr_2O_4 氧化物组成,该氧化物通过 NiO 与 Cr_2O_3 的固相反应生成,致密性没有 Cr_2O_3 的好,所以该合金的氧化速率明显大于添加 Y 元素的合金。当合金中添加 Y 时,由于 Y 和 O 有良好的亲和力,当氧化发生后,Y 优先和 O 结合,生成的稀土氧化物 Y_2O_3 为 Cr_2O_3 提供了形核基底,促使合金表面 Cr_2O_3 快速形成,在 XRD 图上显示其对应的衍射峰强度明显增强。研究表明, Y_2O_3 可以充当 Cr_2O_3 的形核质点^[9,11],促进 Cr_2O_3 的选择性氧化,同时还可以抑制由于 CrO_3 的挥发所造成的空洞,提高合金氧化膜的致密度^[12],从而增强氧化膜与合金基体界面间的结

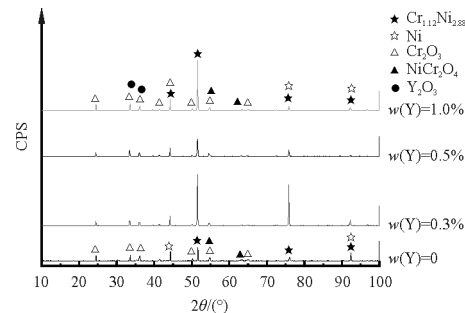


图 2 不同 Y 含量的合金经 1 000 ℃ 下氧化 100 h 的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of alloys with different Y contents oxidized at 1 000 ℃ for 100 h

合强度,降低氧化膜的剥落倾向。

2.3 氧化膜表面形貌分析

图 3 为 4 种合金在 1 000 °C 下氧化 60 h 后的 SEM 图。可以看出,未加入 Y 的合金在氧化 60 h 后表面生成了大量的 Cr_2O_3 和尖晶石结构的 NiCr_2O_4 氧化物。

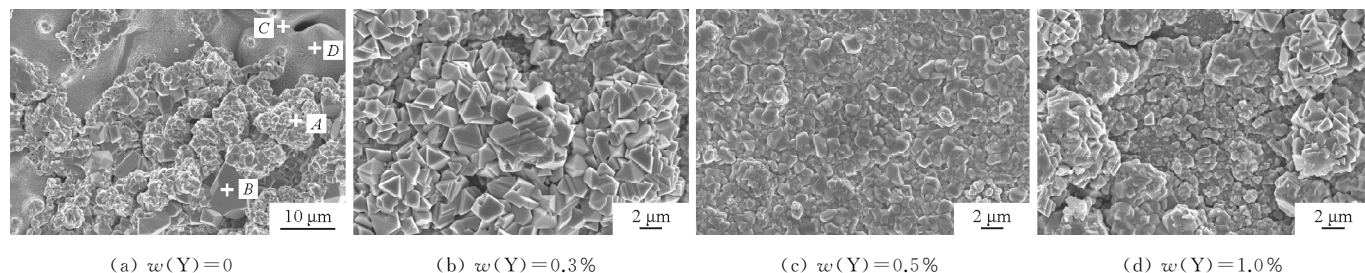


图 3 不同 Y 含量的 Cr20Ni80 合金在 1 000 °C 下氧化 60 h 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of Cr20Ni80 alloys with different Y contents oxidized at 1 000 °C for 60 h

道,两者双重作用加速了合金基体的腐蚀。

氧化膜发生开裂可能是由于基体与氧化膜间热膨胀系数的不匹配所产生的热应力和氧化膜在生长过程中产生的生长应力共同作用的结果。由于含 0.3% 的 Y 的 Cr20Ni80 合金表面氧化膜由 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 组成,没有出现明显的剥落且氧化膜较为致密,从而有效地阻止了合金的进一步氧化。添加 0.5% 的 Y 的合金氧化膜主要成分为 NiCr_2O_4 ,见图 3c。由于该氧化膜的保护性相较于 Cr_2O_3 而言较差,结合图 1 可知,添加 0.3% 的 Y 后合金的高温抗氧化性优于 Y 含量为 0.5% 的合金。而 Cr20Ni80-0.5Y 合金表面氧化膜没有发生明显的剥落,且致密度远大于未加 Y 的合金,而添加 1.0% 的 Y 的合金表面氧化膜开裂,裂纹可作为氧化性气氛内渗的快速扩散通道,从而加速氧化膜的剥落与失效。氧化膜一旦发生剥落,合金基体就会再次暴露在氧化环境中,从而产生不利的影响。

研究表明^[13,14],图 3a 中 A 为 Cr_2O_3 氧化物,具有棱角状的 B 为 NiCr_2O_4 复杂氧化物,D 区发生了严重的大面积氧化膜剥落,致使合金基体暴露在空气中,加速了合金的进一步氧化。此外,在剥落 C 区域还发现孔洞,其孔洞位于氧化膜晶界处,这为氧气的内渗提供了通

2.4 氧化膜截面分析

图 4 为 0.3% 的 Y 的 Cr20Ni80 合金在 1 000 °C 下氧化 20 h 的横截面 EPMA 面扫描结果。可以看到,氧化膜与基体界面较为平整、均匀致密,且氧化膜与合金基体间没有出现孔洞,这在一定程度上说明了 Y 可以抑制孔洞的形成。在氧化膜与基体界面上存在大量的 Cr、Y 和 O 元素,而 Ni 含量较低,可能是由于截面在磨制过程中存在于截面处的 NiO 与合金基体粘附性较弱而发生剥落,同时合金在浇注过程中 Y 在合金晶界处发生了偏析,导致在合金基体内部也存在大量的 Y。研究表明,Y 在 Cr20Ni80 合金氧化过程中也会向外迁移^[15],所以界面处也存在一定量的 Y。结合图 2 与图 3 可知,合金氧化膜主要由 Cr_2O_3 与具有复杂结构的尖晶石相组成,稀土或稀土氧化物的存在可以促进保护性氧化物膜的快速形成,从而有效防止了氧气的进入对合金基体的侵蚀。同时氧化膜的均匀性也会影响合金氧化

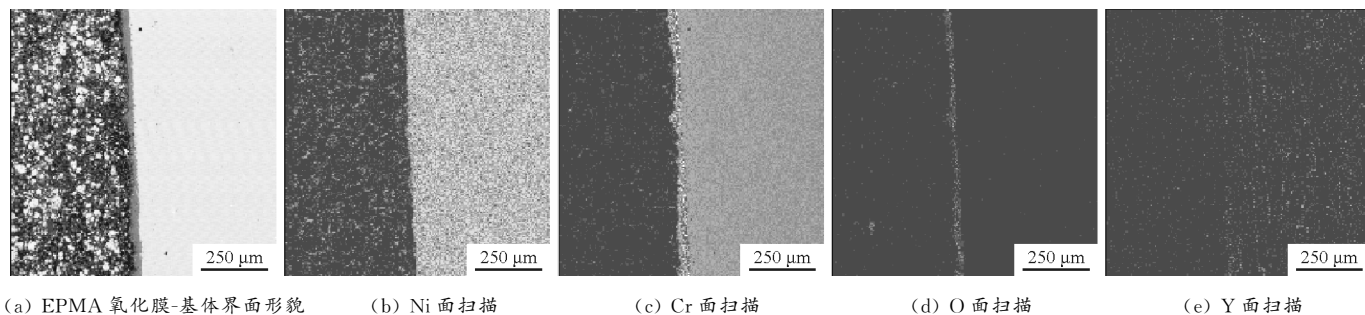


图 4 含 0.3% Y 的 Cr20Ni80 合金在 1 000 °C 下氧化 20 h 的横截面 EPMA 形貌及面扫描结果

Fig.4 EPMA morphologies and surface scanning results of cross-section of Cr20Ni80-0.3Y alloy oxidized at 1 000 °C for 20 h

的程度,氧化膜越均匀,对合金的保护作用也就越强。

3 试验讨论

合金氧化膜的形成是热力学与动力学共同作用的结果^[16,17],可以根据氧化物的吉布斯自由能的大小,判

断合金中氧化物生成的先后顺序,其数值的高低,反映了氧化物的热力学稳定性。氧化物越稳定,越不易发生相变与分解,在高温环境中对合金基体的保护越好。

图 5 为根据 HSC 热力学分析软件绘制的 Cr20Ni80 合金中可能生成的氧化物的吉布斯自由能曲线图。可

以看出,4 种可能形成的氧化物的吉布斯自由能(ΔG)都小于 0,说明 4 种氧化物均可以生成。其中 Y_2O_3 的吉布斯自由能最小,然后是 $NiCr_2O_4$,其次是 Cr_2O_3 和 NiO 。但由于合金中 Y 含量很低,基体元素 Ni 和 Cr 含量很高,因此在氧化初期,氧化膜主要还是以 Cr_2O_3 和 NiO 为主,随着氧化进行,两者通过固相反应形成 $NiCr_2O_4$,此时由于合金内部基体元素的大量消耗,而在氧化膜与基体界面下方,由于 Cr 元素的向外扩散,造成 Cr 含量明显下降与氧分压的降低。此时由于 Y_2O_3 的氧分压较低,Y 可能会发生氧化生成 Y_2O_3 ,而 Y_2O_3 的生成会作为 Cr_2O_3 膜的形核核心促进 Cr_2O_3 的快速形成,从而减缓了基体元素的外扩散与氧气的内渗,减小了氧化速率。

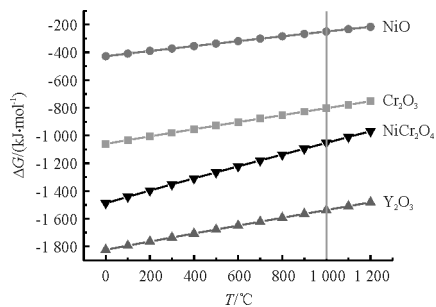


图 5 氧化物的吉布斯自由能图

Fig.5 Gibbs free energy diagram of the oxide

在 Cr20Ni80 合金中,由于基体元素 Ni 含量很高,所以合金在氧化过程中还会生成一定量的 NiO。当 NiO 生成后,合金中的 Cr 还会与 NiO 反应形成热力学性质更加稳定的 Cr_2O_3 氧化物,所以合金表层的 Cr_2O_3 氧化膜主要来源于两个方面,一方面来源于合金基体元素 Cr 的向外扩散与氧气反应形成的氧化物,另一方面来源于 NiO 与 Cr 反应所形成的氧化物。不含稀土 Y 的 Cr20Ni80 合金表面出现了孔洞,见图 3a,原因可能是合金中的原子与外界空气中的氧原子由于在氧化膜中的扩散速率的不同产生的柯肯达尔孔洞。此外, Cr_2O_3 在高于 950 °C 下还会继续与氧反应形成具有挥发性的 CrO_3 氧化物,双重作用致使形成孔洞。孔洞的形成一方面可以释放氧化膜在生长过程中产生的应力,延缓氧化膜剥落的时间,另一方面,孔洞的存在会给氧气的向内扩散提供条件。一般情况下,氧原子主要以短路扩散为主向合金内部渗透,造成合金内部的氧化,从而加速了合金的氧化失效。在氧化过程中,基体元素会向外扩散,从而在合金内部产生大量的空位,空位的集聚会形成孔洞,当向合金添加一定量的 Y 时便会与空位结合,形成“空位复合体”,使稀土原子的添加造成的膨胀应变能得以降低,通过抑制空位的移动聚集减少了孔洞产生的几率^[18]。

4 结 论

(1)4 种 Y 含量的 Cr20Ni80 合金的氧化动力学都较好地遵循抛物线规律,随着氧化时间延长,氧化增重速率趋于平缓,添加稀土的合金在试验温度下高温抗氧化性能较好,其中含 0.3% Y 的合金高温抗氧化性最优。

(2)Y 有利于 Cr 的选择性氧化,促进 Cr20Ni80 合金表面 Cr_2O_3 氧化膜的生成,从而阻碍了反应元素的扩散,降低了氧化速率,提高了合金的抗氧化性。

参 考 文 献

- [1] 王振东,宫元生. 电热合金[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [2] DING C H, YANG Z M, ZHANG H T, et al. Microstructure and tensile strength of PM304 composite[J]. Composites, 2006, A38 (2): 348-352.
- [3] 孙朝,乔及森,张茂林,等. Cr20Ni80 电热合金在 1 000 °C 的高温氧化行为[J]. 热加工工艺, 2018, 47(16): 44-47.
- [4] 宋燕,阳辉,向朝玉,等. 稀土元素对镍基高温合金热强性能的影响及作用[J]. 中国金属通报, 2018(12): 104-105.
- [5] WANG J, YUAN L, HU R, et al. Effect of lanthanum on oxidation behavior of Ni-20Cr-18W-1Mo alloys at 1 373 K for 100 h in air[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(9): 2 060-2 063.
- [6] 付广艳,孟杰,张小玲,等. Y_2O_3 含量对 Ni-20Cr-2.5Al 合金高温抗氧化行为的影响[J]. 沈阳化工大学学报, 2018, 32(1): 80-84.
- [7] 尚根峰,廖金发,汪航,等. Y-La 添加对镍基单晶高温合金界面反应及循环氧化行为的影响[J]. 航空材料学报, 2018, 38(6): 47-53.
- [8] SHI Z X, LIU S Z, HAN M, et al. Influence of yttrium addition on high temperature oxidation resistance of single crystal superalloy[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(8): 795-799.
- [9] 黄嘉鹏. 含稀土元素 Ni-10Cr-5Al 合金高温氧化行为研究[D]. 江西赣州:江西理工大学, 2017.
- [10] 李晓丽. 稀土 Y 对 GH3535 高温合金微观结构和抗高温腐蚀性能的影响[D]. 上海:中国科学院研究生院(上海应用物理研究所), 2015.
- [11] WENG F, YU H J, CHEN C Z, et al. High-temperature oxidation behavior of Ni-based superalloys with Nb and Y and the interface characteristics of oxidation scales[J]. Surface & Interface Analysis, 2015, 47(3): 362-370.
- [12] 马静,何业东,王俊,等. Y_2O_3 薄膜处理对 3Cr25Ni7N 合金的抗高温氧化性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2007(6): 765-768.
- [13] ZHANG Y D, ZHANG C, LAN H, et al. Improvement of the oxidation resistance of Tribaloy T-800 alloy by the additions of yttrium and aluminium[J]. Corrosion Science, 2011, 53(3): 1 035-1 043.
- [14] XIU S, LEI W, YANG L. Effects of temperature and rare earth content on oxidation resistance of Ni-based superalloy[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(3): 227-235.
- [15] PINT B A. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect[J]. Oxidation of Metals, 1996, 45(1): 1-37.
- [16] 储昭妮,付广艳,刘群,等. Ni-Cr 合金在 900~1 000 °C 空气中的氧化[J]. 当代化工, 2004(5): 269-272.
- [17] 孙长波,付广艳,刘群. Ni-Cr-Al 合金在 1 000 °C 空气中的氧化[J]. 材料与冶金学报, 2004(4): 313-316.
- [18] 彭其春,李光强,朱诚意. 稀土元素对 Fe-Cr-Al 系合金抗氧化性的影响[J]. 稀土, 2003(5): 13-17.

(编辑:刘晨辉)