

Y 对含铼镍基单晶高温合金抗氧化行为的影响

王树森¹ 孟杰² 王亮² 邹明科² 张朝威² 王猛² 徐福涛² 杨彦红² 王新广²

(1.中国人民解放军海装沈阳局驻鞍山地区军事代表室; 2.中国科学院金属研究所师昌绪材料创新中心)

摘要 研究了 Y 元素对含铼镍基单晶高温合金高温恒温氧化行为的影响。采用静态增重法研究了 Y 对 900、1 000 和 1 100 °C 下合金的氧化动力学的影响, 并采用扫描电镜和 X 射线衍射等手段分析了氧化产物的结构和形貌。结果表明, 含 Y 和不含 Y 合金在 900、1 000 和 1 100 °C 下的氧化级别均为完全抗氧化级。Y 含量的增加虽然对 900 °C 和 1 000 °C 的氧化增重影响很小, 但明显降低了 1 100 °C 的氧化增重, 这是由于 Y 的添加增加了 α -Al₂O₃ 的连续性, 提高了氧化膜保护效果。

关键词 单晶高温合金; 钇; 恒温氧化

中图分类号 TG132.3; TG146.1⁺5

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.2022.05.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Yttrium on Oxidation Behavior of Nickel-based Single Crystal Superalloy Containing Re

Wang Shusen¹, Meng Jie², Wang Liang², Zou Mingke², Zhang Chaowei²,

Wang Meng², Xu Futao², Yang Yanhong², Wang Xinguang²

(1. Anshan Military Representative Office of Shenyang Military Representative Bureau, Naval Equipment Department of the Chinese People's Liberation Army; 2. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: The effects of Y on the isothermal oxidation behavior of a nickel-based single crystal superalloy containing Re at 900 °C, 1 000 °C and 1 100 °C were investigated by static weight gain method. The microstructure and morphology of oxidation were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results indicate that oxidation grade of the alloy with yttrium and without yttrium are all complete oxidation resistance grade at 900 °C, 1 000 °C and 1 100 °C. The oxidation weight gain at 900 °C and 1 000 °C are hardly affected, while that at 1 100 °C is significantly reduced by the increase of Y content, which is attributed to the continuity increase of α -Al₂O₃ caused by Y addition, enhancing the protective effect of oxide film.

Key Words: Single Crystal Superalloy, Yttrium, Isothermal Oxidation

为满足航空发动机对高推重比的要求, 发动机中关键的承温部件高温合金叶片从等轴晶合金发展到定向合金, 又进一步发展成单晶合金。与等轴晶和定向合金相比, 单晶高温合金具有更高的承温能力。单晶的发展从无 Re 的第一代合金到含 Re 含量为 3% 的第二代合金, 发展至 Re 含量为 6% 的第三代合金及含 Re 和 Ru 的第四代合金^[1,2]。随着合金中难熔元素含量增加, 其耐高温氧化腐蚀性能逐渐降低^[3,4]。虽然一般会在合金表面添加防护涂层, 以增加零件的高温抗氧化性能, 但仍希望提高镍基单晶高温合金自身的抗氧化腐蚀性能, 避免在涂层破坏时零件迅速氧化腐蚀失效^[5]。一般

来说, 加入 Y、La、Ce 等稀土元素可明显改善合金的耐高温氧化腐蚀性能, 其中 Y 的作用尤为突出^[6~8]。然而, Y 对镍基单晶高温合金, 尤其是含 Re 合金的恒温氧化行为的影响报道较少。因此, 本课题研究了 Y 对含 Re 单晶合金高温恒温氧化行为的影响, 并借助 X 射线衍射和扫描电镜及能谱分析等手段, 确定氧化产物的结构和形貌, 探讨 Y 对含 Re 单晶合金的高温恒温氧化行为的影响机制, 旨在为生产具有良好耐高温氧化腐蚀性能的镍基单晶合金提供参考。

1 试验材料及方法

含 Re 镍基单晶高温合金的成分(质量分数, 下同)

收稿日期: 2021-11-04; **修改稿收到日期:** 2021-11-23

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFA0705300); 国家科技重大专项基金资助项目(Y2019-Ⅶ-0011-0151, 2017-VI-0002-0072)

第一作者简介: 王树森, 男, 1982 年出生, 工程师, 辽宁鞍山(114000), E-mail: 446757808@qq.com

通信作者: 孟杰, 女, 1977 年出生, 副研究员, 沈阳(110000), E-mail: jmeng@imr.ac.cn

引用格式: 王树森, 孟杰, 王亮, 等. Y 对含铼镍基单晶高温合金抗氧化行为的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(5): 594-597.

WANG S S, MENG J, WANG L, et al. Effects of yttrium on oxidation behavior of nickel-based single crystal superalloy containing Re[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(5): 594-597.

为 7% 的 Cr, 6.2% 的 Al, 8% 的 Co, 5% 的 W, 7% 的 Ta, 2% 的 Mo, 3% 的 Re, 0.2% 的 Hf, 余量为 Ni。为了比较 Y 对合金氧化行为的影响, 分别制备了不含 Y 以及 Y 含量为 0.01% 的合金。采用真空感应炉熔炼合金锭后, 再采用 HRS 型定向凝固设备制备单晶试棒。将试棒进行热处理后采用线切割加工成 $\phi 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的试样, 切取的试样厚度方向为 [001] 方向。氧化用试样再用磨床加工, 最后用 1 000 号 SiC 砂纸打磨。用千分尺测量并记录氧化试样的厚度和直径, 再将试样分别用丙酮和酒精溶液进行超声清洗后烘干。

通过不连续称重法对两种合金进行不同温度的高温氧化动力学行为进行测定。先在 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 的炉中将盛放试样的 Al_2O_3 坩埚烧至恒重, 再将试样置于坩埚内, 用精度为 $2 \times 10^{-5} \text{ g}$ 的电子天平称重, 放入马弗炉中进行高温氧化试验, 试验温度分别为 900、1 000 和 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 。每隔一定的时间间隔后取出坩埚和试样, 进行观察和称量并记录后, 再放入炉中继续进行氧化和称量, 直至氧化 200 h。通过计算与原始质量的差值得到不同氧化时间的氧化增重, 测 3 个试样的平均值。用 X 射线衍射和扫描电镜及能谱分析等方法观察和分析两种合金高温恒温氧化的试样表面的物相和形貌。

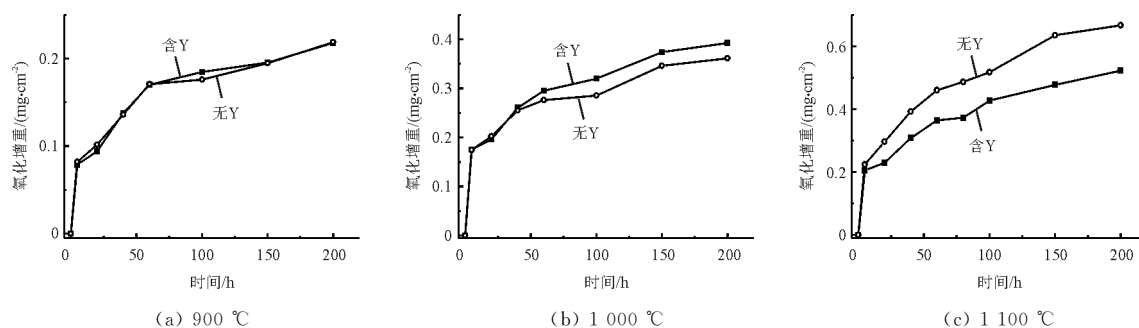


图 1 Y 含量对单晶高温合金氧化动力学行为的影响

Fig.1 Effects of Y on the oxidation kinetics of single crystal superalloy

受元素通过氧化膜的扩散所控制, 导致合金的氧化速率减慢并逐渐趋于稳定。

2.2 氧化产物分析

对经不同温度下氧化 200 h 试样的表面进行 XRD 物相分析, 见图 2。可以发现, 两种合金氧化产物的物相基本相同, 仅在含量上存在差异。两种合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 200 h 的产物以 NiO 为主, 并形成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 同时出现了 NiTa_2O_6 及 NiAl_2O_4 等尖晶石氧化物。而 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 氧化产物中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 NiTa_2O_6 、 NiAl_2O_4 等尖晶石氧化物的占比增加。对比两种合金氧化表面的 XRD 结果可以发现, 含 Y 合金的基体衍射峰强度较高, 即其形成的氧化膜相对较薄。镍基单晶合金高温氧化行为与所含元素密切相关。单晶高温合金中有一定的 Cr 或 Al, 可以使合金在高温时通过选择

2 试验结果和讨论

2.1 氧化动力学

不同 Y 含量的单晶高温合金在 900~1 100 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化动力学曲线见图 1。可以看出, 在不同温度下两种合金的氧化动力学曲线基本符合抛物线规律。氧化初始阶段, 试样快速增重, 随着时间延长, 增重速率变缓; 随温度升高, 两种合金的氧化增重均明显增加。Y 的添加对 900 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化动力学影响较小, 但明显降低了 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化增重。含 Y 合金的平均氧化速率分别为 0.018、0.031 和 0.042 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 不含 Y 合金在 900、1 000 和 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 氧化至 100 h 的平均氧化速率分别为 0.017、0.028 和 0.051 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 根据 HB5258-2000, 这两种合金在上述温度下的氧化级别均为完全抗氧化级。以上结果表明, 两种合金在 900~1 100 $^{\circ}\text{C}$ 氧化的动力学曲线均呈近抛物线规律。在氧化初始阶段, 由于各元素的氧化物标准自由能为负值, 当合金处于氧化环境下, 将形成热力学稳定氧化物, 因此氧化速率较快^[9]。随着氧化进行, 表面形成了一定量的氧化膜, 元素需要通过扩散才能与氧反应, 因此氧化膜的形成速度

性氧化形成具有良好保护性的 Cr_2O_3 或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜^[10,11]。两种合金中 Cr 含量为 7%, Al 含量为 6.2%, 通过氧化产物分析可以发现, 主要形成了 Al 的氧化物。

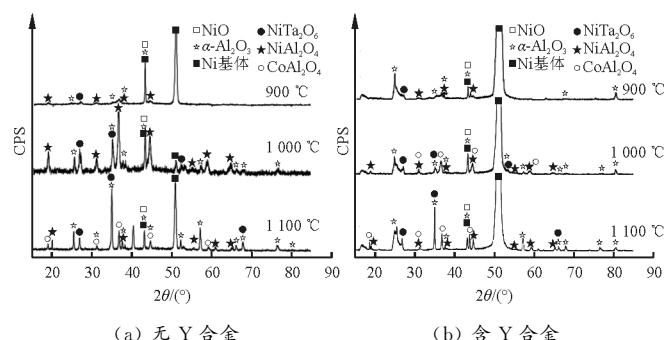


图 2 两种合金不同温度下氧化 200 h 的氧化表面 XRD

Fig.2 XRD patterns of surface oxidation products of alloys exposed at different temperatures for 200 h

2.3 氧化膜形貌

图3为两种单晶合金在900℃氧化200h后的表面氧化膜形貌。从图3a可以看出,不含Y的合金中氧化膜较连续,表面氧化膜主要由3类氧化物组成。结合能谱和XRD结果可知,A区主要由Ni元素和O元素组成,主要为NiO;B区主要由Ni、Ta和O元素组成,以 NiTa_2O_6 为主;而C区以Ni、Al和O元素为主,主要由 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 组成。由图3b可以看出,含Y合金表面氧化膜组成与无Y合金基本相同,主要由NiO(D区)、 NiTa_2O_6 (E区)及 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 (F区)组成。

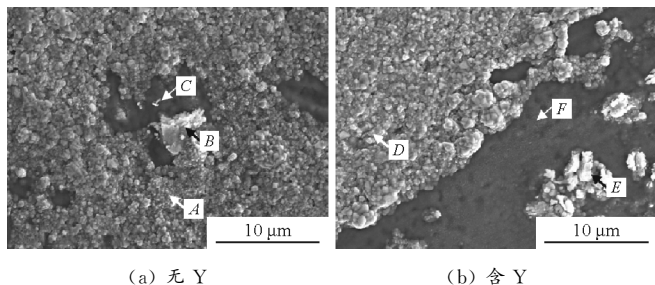
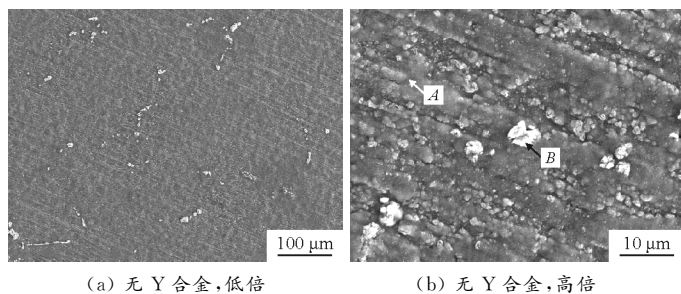


图3 两种合金经900℃氧化200h后表面氧化膜形貌
Fig.3 Surface oxide morphologies of alloys exposed at 900 °C for 200 h



(a) 无Y合金,低倍

(b) 无Y合金,高倍

图5 两种合金经1100℃氧化200h后的表面氧化膜形貌

Fig.5 Surface oxide morphologies of alloys exposed at 1100 °C for 200 h

5d可以看出,含Y合金的氧化膜较为连续,局部形成了瘤状氧化物。分析发现,含Y合金的氧化膜主要由NiO、 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 混合物(C区)、 NiTa_2O_6 (D区)和 NiTa_2O_6 以及 NiAl_2O_4 混和物(E区)组成。

通过对两种合金氧化膜和氧化产物的分析,发现两种合金的氧化产物基本相同。两种合金在900和1000℃下氧化的初始阶段,由于合金表面的元素与空气中的氧迅速反应,形成NiO、 Al_2O_3 等金属间氧化物。随时间延长,由于NiO的生长速度比其他元素的氧化物更快,因此形成一层NiO覆盖层;随后,氧向NiO层内扩散,并与基体中的Al反应形成较为连续的 Al_2O_3 层, Al_2O_3 层将抑制Ni向外扩散,使NiO长大减缓;当氧化时间进一步延长时,形成的NiO与 Al_2O_3 及TaO发生固态反应,形成 NiTa_2O_6 和 NiAl_2O_4 等尖晶石氧化物。而两种合金在1100℃氧化,氧化物生长速率增快,NiO和 Al_2O_3 同时形成,氧化时间进一步延长后形成了

图4为两种单晶高温合金经1000℃氧化200h的表面氧化膜形貌。可以看出,两种合金经氧化后的氧化膜均连续致密,结合XRD和能谱分析结果可知,氧化膜主要由NiO(A、D区)、 NiTa_2O_6 (B、E区)及 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 (C、F区)组成。与900℃氧化试样相比,1000℃氧化的氧化膜 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 占比明显增加。

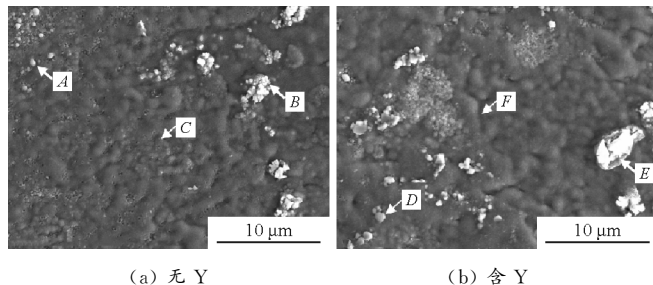
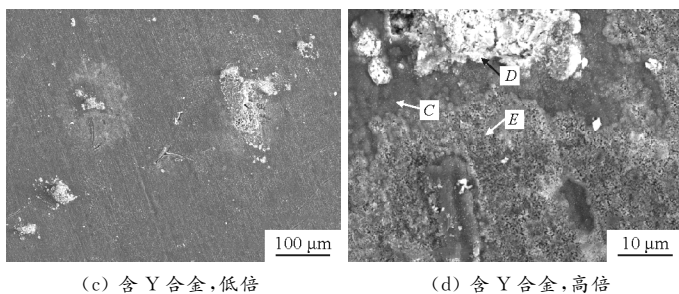


图4 两种合金经1000℃氧化200h后的表面氧化膜形貌
Fig.4 Surface oxide morphologies of alloys exposed at 1000 °C for 200 h

图5为两种合金经1100℃氧化200h的表面氧化膜形貌。由图5a和图5b可以看出,无Y合金形成的氧化膜比较连续致密。结合XRD和能谱分析结果可知,无Y合金的氧化膜主要由NiO、 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 混合物(A区)和 NiTa_2O_6 (B区)组成。由图5c和图



(c) 含Y合金,低倍

(d) 含Y合金,高倍

NiAl_2O_4 等尖晶石氧化物。在高温下,由于合金中含有一定量的C,组织中大块的碳化物发生氧化,形成了 NiTa_2O_6 等尖晶石氧化物,这些氧化物主要分布在枝晶间。

虽然添加Y对900℃和1000℃的氧化动力学没有明显的影响,但Y显著降低了1100℃合金的氧化速率。这表明Y提高了单晶合金的高温抗氧化性能。而且从氧化产物和氧化膜形貌上可以发现,Y的添加使氧化膜中保护性氧化物 Al_2O_3 更加连续致密(见图3和图4),这种连续致密的氧化膜可以有效地降低元素扩散速率,降低合金的氧化速率。

3 结论

(1)在900、1000和1100℃下,含Y和不含Y的两种单晶高温合金的恒温氧化动力学基本符合抛物线规律,且均为完全抗氧化级。

5083 铝合金铸造板缺陷分析及预防措施

程海峰¹ 谭自盟¹ 郑 许^{1,2} 蒋秋妹¹ 韦孙飞¹ 何克准^{1,3}

(1.广西南南铝加工有限公司; 2.中南大学材料科学与工程学院; 3.中南大学粉末冶金研究院)

摘 要 针对 5083 铝合金铸造板进行阳极氧化后,在铸锭横截面产生的色差问题,采用氧化试验比较不同铸造温度和铸造速度对氧化色差的影响,采用水浸式超声波 C 扫描检测设备对方铸锭进行检测。在不同位置取样,采用光学显微镜、扫描电镜、能谱仪对缺陷进行分析。结果发现,色差区域在方铸锭的 1/3~1/4 厚度层之间,产生色差与正常区域相比存在较大程度的成分偏析、较粗大的金属化合物、较高的固体氢含量。经试验发现,适当提高浇注温度、减小铸造速度和降低熔体中氢含量,可有效改善铸造板在后续阳极氧化过程中形成的色差问题,提高铸件成品率。

关键词 5083 铝合金;铸造板;超声波;缺陷分析;氧化色差

中图分类号 TG146.21;TG245

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.05.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Countermeasures and Defect Analysis of 5083 Aluminum Alloy Casting Plate

Cheng Haifeng¹, Tan Zimeng¹, Zheng Xu^{1,2}, Jiang Qiumei¹, Wei Sunfei¹, He Kezhun^{1,3}(1.Alnan Aluminum Co., Ltd.; 2.College of Materials Science and Engineering, Central South University;
3.Powder Metallurgy Research Institute, Central South University)

Abstract: Aiming at anodic oxidation of 5083 aluminum alloy casting plate to form the color difference of the ingot cross section, the influence of different casting temperatures and casting speeds on the oxidation color difference was compared by oxidation test, and the water-immersed ultrasonic C-scan testing equipment was applied to detect the flat ingot. Sampling at different locations, the defects were analyzed by optical microscope, scanning electron microscope and energy dispersing spectrometer. The results indicate that the color difference occurs in the range of 1/3 to 1/4 thickness layer of flat ingot, and there exists a larger degree of component segregation, massive metal compound and higher solid hydrogen content compared with the normal area. In addition, the color difference formed in the subsequent anodic oxidation process of the casting plate can be effectively reduced by increasing the casting temperature, reducing the casting speed and decreasing the hydrogen content of the solution appropriately, enhancing the yield rate.

Key Words: 5083 Aluminum Alloy, Casting Plate, Ultrasonic, Defect Analysis, Oxidation Color Difference

收稿日期:2021-11-10;**修改稿收到日期:**2022-01-20

基金项目:南宁市优秀青年科技创新创业人才培养项目(桂科 RC20200101);2020 年度南宁市培养新世纪学术和技术带头人计划资助项目(20200002);南宁市创新创业领军人才“邕江计划”资助项目(2019015)

第一作者简介:程海峰,男,1983 年出生,高级工程师,南宁(530031),E-mail:gxchenghaifeng@163.com

通信作者:谭自盟,男,1990 年出生,工程师,南宁(530031),E-mail:979790752@qq.com

引用格式:程海峰,谭自盟,郑许,等. 5083 铝合金铸造板缺陷分析及预防措施[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(5):597-600.

CHENG H F, TAN Z M, ZHENG X, et al. Countermeasures and defect analysis of 5083 aluminum alloy casting plate[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(5):597-600.

(2)含 Y 和不含 Y 的两种单晶合金在 900、1 000 和 1 100 ℃氧化的表面氧化膜主要由 NiO、NiTa₂O₆ 及 Al₂O₃ 和 NiAl₂O₄ 组成,但氧化物的含量不同。

(3)Y 的添加提高了氧化铝保护膜连续性,使含 Re 镍基单晶高温合金的高温氧化抗力明显提高。

参 考 文 献

- [1] 陈荣章,王罗宝,李建华.铸造高温合金发展的回顾与展望[J].航空材料学报,2000,20(1):55-61.
- [2] 孙晓峰,金涛,周亦青,等.镍基单晶高温合金研究进展[J].中国材料进展,2012,31(12):1-11.
- [3] 张泽海,孟杰.一种镍基单晶高温合金的恒温氧化行为[J].中国腐蚀与防护学报,2010,30(4):337-340.
- [4] 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(S2):355-357.

- [5] 尚根峰,廖金发,汪航. 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):43-49.
- [6] WANG W, YU P, WANG F, et al. The effect of yttrium addition on the isothermal oxidation behavior of sputtered K38 nanocrystalline coating at 1 273 K in air[J]. Sur. Coatings Technol., 2007, 201: 7 425-7 431.
- [7] KAWAGISHI K, HARADA H, SATO A, et al. The oxidation properties of fourth generation single-crystal nickel-based superalloys[J]. JOM, 2006(1): 43-46.
- [8] 李美栓,张亚明. 活性元素对合金高温氧化的作用机制[J].腐蚀科学与防护技术,2001,13:333-337.
- [9] 肖纪美,曹楚南. 材料腐蚀学原理[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [10] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M].北京:冶金工业出版社,2001.
- [11] 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.

(编辑:刘晨辉)