

铸造镍基高温合金 K35 的高温氧化行为*

李 云^{1,2,3)} 尚海波⁴⁾ 郭建亭¹⁾ 袁 超¹⁾ 杨洪才³⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 沈阳化工学院应用化学系, 沈阳 110021

3) 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110014

4) 中国人民解放军海军装备部驻沈阳地区军事代表局, 沈阳 110031

摘 要 测定了铸造镍基高温合金 K35 在 850—1000 °C 温度范围内的氧化动力学曲线; 并计算出其氧化激活能 $Q_{p1}=274$ kJ/mol, $Q_{p2}=315$ kJ/mol. 其氧化动力学曲线都符合抛物线规律. 900 °C 以下, K35 合金属于完全抗氧化级; 900—1000 °C 为抗氧化级. X 射线衍射、扫描电镜和能谱分析表明, K35 合金的氧化膜分为 3 个区域: 外层是性质疏松的 Ti 及 Cr 氧化物混合层, 并含有少量尖晶石 $NiCr_2O_4$ 与 $NiAl_2O_4$; 中间层是性质致密的 Cr_2O_3 氧化层; 内层(过渡层)是 Al_2O_3 .

关键词 铸造镍基高温合金, 高温氧化, 氧化动力学

中图分类号 TG146.15

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)07-0749-06

ISOTHERMAL OXIDATION BEHAVIOR OF A CAST Ni-BASE SUPERALLOY K35

LI Yun^{1,2,3)}, SHANG Haibo⁴⁾, GUO Jianting¹⁾, YUAN Chao¹⁾, YANG Hongcai³⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021

3) School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110014

4) Military Commissary Bureau Quarters at Shenyang Region of Navy Equipment Department of People's Liberation Army of China, Shenyang 110031

Correspondent: GUO Jianting, professor, Tel: (024) 23971917, Fax: (024) 23891320,

E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59895152)

Manuscript received 2002-12-02, in revised form 2003-03-03

ABSTRACT The oxidation behavior of a cast Ni-base superalloy K35 in air over the temperature range of 850 to 1000 °C for period up to 100 h has been studied. The results indicate that oxidation kinetics obey parabolic law from which the values of activation energy $Q_{p1}=274$ kJ/mol and $Q_{p2}=315$ kJ/mol were estimated. The scales on the surface were determined by SEM, and EPMA equipped with an EDXS unit. The results show that oxidation scales are composed of loose upper layer consisted of $TiO_2/TiO-Cr_2O_3$ and a small amount of $NiCr_2O_4$ and $NiAl_2O_4$, compact intermediate layer Cr_2O_3 , as well as discrete internal oxides Al_2O_3 .

KEY WORDS cast Ni-base superalloy, high temperature oxidation, oxidation kinetics

由于特殊工作环境, 镍基铸造高温合金的力学性能和抗氧化性能成为评价合金的重要技术指标, 特别是合金抗氧化与抗腐蚀性能的研究受到愈来愈多的重视. 由于高温合金成分的复杂性, 其氧化性能随合金化学成分的不同而千差万别^[1-6]. 因此, 应该对每一种高温合金的氧化性能进行研究与评价. 例如, Litz 等人^[7]研究了 IN 738

和 IN 939 合金; Lou 等人^[8]研究了 K38G 合金; Guo 等人^[9]研究了 Ni_3Al 基合金; 彭晓等人^[10]研究了 M17, M17F 和 M41 等合金的抗氧化性能.

铸造镍基高温合金 K35 为舰用燃气轮机的低压涡轮叶片材料, 最高工作温度为 900 °C. K35 合金含有质量分数为 7.5% 的难熔元素 (W+Mo+Nb) 和质量分数为 7.5% 的沉淀强化元素 (Al+Ti), 具有较高的高温力学性能. 在本文作者前期工作^[11]的基础上, 本文进一步研究了 K35 合金在 850—1000 °C 范围内氧化动力学的规律, 氧化膜的组成、形貌及氧化机理等, 为该合金的应用提供实验基础与理论依据.

* 国家自然科学基金资助项目 59895152

收到初稿日期: 2002-12-02, 收到修改稿日期: 2003-03-03

作者简介: 李 云, 女, 1957 年生, 博士生

1 实验方法

将 K35 合金在真空感应炉内熔炼，在真空下熔模浇铸成直径为 15 mm 的试棒，线切割成 10 mm×10 mm×4 mm 的试样，并经 800—1000 号水砂纸研磨，乙醇清洗备用。K35 合金的化学组成(质量分数, %)为: C 0.075, Cr 15.53, Co 10.73, W 5.33, Mo 1.99, Al 2.89, Ti 4.68, Nb 0.21, Ni 余量。

恒温氧化实验依据 HB 5258-83 进行。将试样置于预烧至恒重的 Al₂O₃ 坩埚中，使之与坩埚壁保持线(点)接触，坩埚加盖以避免实验期间氧化物崩落。氧化实验在箱式电炉(控温精度为 ±2 °C)内进行，温度分别为 850, 900, 950 以及 1000 °C。采用静态增重法测定合金的氧化动力学曲线，在氧化一定时间(分别为 1, 3, 5, 10, 25, 50, 75, 100 h)后，取出坩埚在 DT-100 光电分析天平(感量为 0.1 mg)称重，实验值为 3 个试样的平均值。用 XRD, SEM, EPMA 和 EDXS 等观察和分析氧化膜组成与形貌，并对氧化膜横截面进行观察分析。

2 实验结果与讨论

2.1 氧化动力学

图 1 为 K35 合金在 850—1000 °C 的恒温氧化动力学曲线。从图可见，在同一时间，K35 合金的氧化增重随温度的升高而不断增加。氧化初期速度较快，随氧化时间的延长，氧化速度逐渐减慢，最后过渡到平稳期。在 900 °C 以下，K35 合金属完全抗氧化级；900 到 1000 °C 属抗氧化级。从氧化增重的平方与氧化时间的关系曲线(图 2)可以看出，该合金的氧化基本符合抛物线规律。从直线

发生转折来看，每一温度均有两个抛物线速率常数 k_{p1} 和 k_{p2} ，说明在氧化期间氧化机制有转变。850 °C 时的转变时间为 25 h，且 $k_{p1} > k_{p2}$ ，已有研究^[11]表明，氧化机制由表面反应控制转化为扩散控制，并且温度较低，不利于 Cr³⁺ 在氧化层中的扩散，因此 $k_{p2} < k_{p1}$ 。在 900, 950, 1000 °C 时，由于转变时间分别为 49, 40 和 31 h，且 $k_{p2} > k_{p1}$ ，这说明温度的升高有利于 Cr³⁺ 在氧化层中的扩散。用回归分析求出不同温度的抛物线速率常数 k_{p1} 和 k_{p2} (见表 1)。根据 Arrhenius 方程式^[12]

$$k_p = Ae^{-Q/RT} \tag{1}$$

式中， k_p 为氧化速率常数，mg²/(cm⁴·h)； A 为常数； Q 为氧化激活能，kJ/mol； R 为气体常数； T 为氧化温度，K。并用 ln k_p 对 1/ T 作图，结果见图 3。氧化激

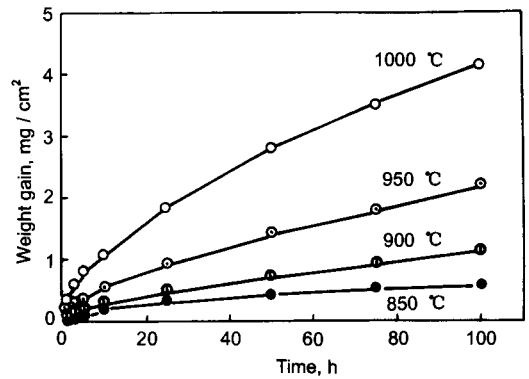


图 1 K35 合金 850—1000 °C 的氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetics curves of superalloy K35 at 850—1000 °C

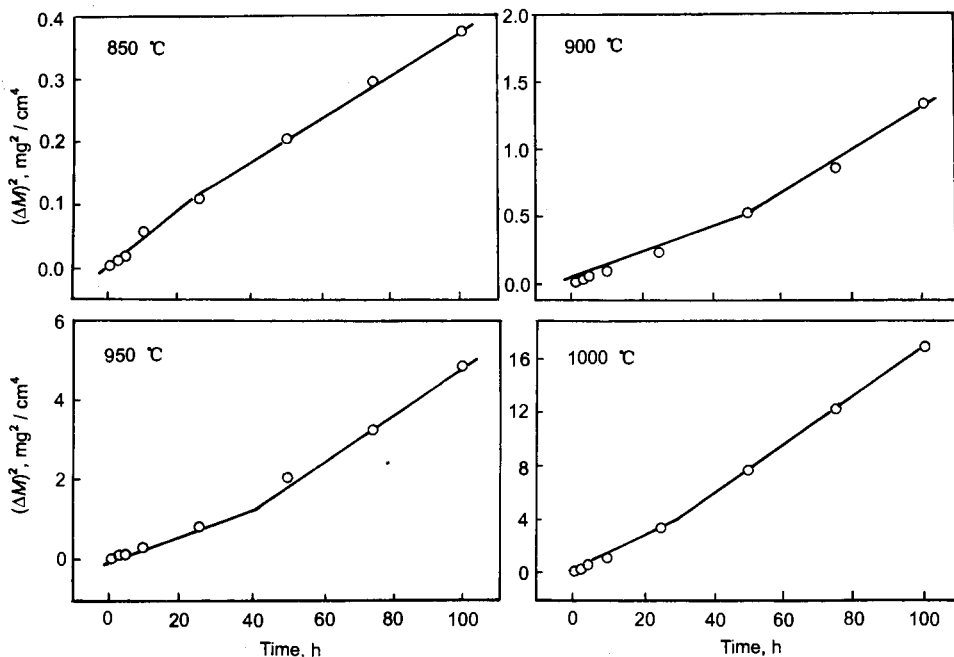


图 2 850—1000 °C 氧化期间氧化增重的平方与时间的关系

Fig.2 Dependence of the square of the mass gain $(\Delta M)^2$ on oxidation time at 850—1000 °C for superalloy K35

表 1 不同温度下合金的抛物线速率常数 k_p 与氧化激活能 Q_p Table 1 Parabolic reaction rate constants k_p at different temperatures and oxidation active energy Q_p of superalloy K35

Temperature ℃	k_{p1} $10^{-3} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$	r	Regression range, h	Q_{p1} kJ/mol	k_{p2} $10^{-3} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$	r	Regression range, h	Q_{p2} kJ/mol
850	4.44	0.991774	0 — 25	274.3	3.52	0.999251	25 — 100	315.3
900	9.54	0.999754	0 — 49		16.00	0.994516	49 — 100	
950	33.9	0.999188	0 — 40		56.00	0.997166	40 — 100	
1000	139.0	0.997903	0 — 31		185.00	0.999540	31 — 100	

活能 Q_{p1} 和 Q_{p2} 分别约为 274 和 315 kJ/mol. 与 Cr^{3+} 在 Cr_2O_3 中的扩散激活能 259 kJ/mol 相近, 可以认为 K35 合金的氧化控制过程是 Cr^{3+} 在 Cr_2O_3 中的扩散.

2.2 氧化膜的组成

在 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪上对氧化试样的氧化膜进行了 X 射线衍射分析, 结果见表 2. K35 合金经 850, 900—1000 ℃, 100 h 氧化后, 各温度下的特征峰没有明显的变化, 只是随着温度的升高, 每个相特征峰出现得更多. 在 1000 ℃ 时, 增加了面间距为 0.296 与 0.209 nm 的两个表征 TiO 的特征峰. SEM 分析表明, 1000 ℃ 时形成的 Cr_2O_3 层较为致密, 阻碍氧向内扩散, 在 Cr_2O_3 的孔洞中氧分压非常低造成贫氧区, 从而产生低价钛的氧化物. 即在更高的温度下, 特别是在降低氧分压的情况下, 可以形成低价态的氧化物 [12]. 从表

2 可以看到, 850 ℃ 时, 氧化膜主要由 Cr_2O_3 , TiO_2 , TiO , Al_2O_3 及少量尖晶石 NiCr_2O_4 组成. 900—1000 ℃ 时, 除上述各相都存在外, 还出现了 NiAl_2O_4 尖晶石.

2.3 氧化膜的形貌

图 4a—c 是氧化温度为 900 ℃, 氧化时间分别为 1, 25 及 100 h 时, 试样表面氧化膜的变化. 其能谱分析结果见表 3, 4.

从图 4a 可见, 氧化初期 (1 h), 试样表面没有形成连续的氧化膜, 仅有一些氧化物颗粒, 且其颗粒度较细小 ($1 \mu\text{m}$), 氧化物的生长主要是沿晶界进行的短路扩散 [12]. 能谱分析表明, 氧化物主要为 Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 和少量的 NiCr_2O_4 . 随氧化时间增至 25 h (图 4b), 氧化物的颗粒不断长大, 其表层主要由 TiO_2 及 Cr_2O_3 的混合氧化物构成, 并有少量 NiCr_2O_4 尖晶石存在, 形成连续的氧化膜. 其中 Al 含量 (原子分数) 明显降低 (由 8.02% 降至 0.38%). 这种相比率的差异与合金元素的氧化物形核热力学及生长动力学有关 [11]. 氧化时间增至 100 h (图 4c), 氧化物粒度逐渐长大达数微米. 研究表明, 随氧化时间的增加, TiO_2 粒子的分布密度减小且尺寸增大 [13]. 即 TiO_2 氧化物随氧化时间的增加, 细小的粒子逐渐团聚成粗大的颗粒, 导致上层的氧化膜疏松, 加剧了合金的进一步氧化. 这与氧化动力学分析结果一致. 从图可见, 试样表面生成连续的氧化膜, 以金红石 TiO_2 为主含有少量 Cr_2O_3 的长方体和花瓣状的粒子 (分别如图中 A 及 B 所示). 形状上的差异主要是 Ti/Cr (原子比, 下同) 比值不同所致, 长方体的 Ti/Cr = 15, 花瓣状的 Ti/Cr = 1.22.

表 4 为 850—1000 ℃ 氧化 100 h 后能谱分析结果.

从表可见, 随氧化温度的增高, 氧化膜表层 Ti 含量逐渐增多, 而 Cr 含量逐渐减少. 这是由于 Ti 离子在 Cr_2O_3 层中有较高的迁移率 [13].

2.4 氧化膜断面的形貌与组成

图 5 为 K35 合金试样分别在 850, 900, 950 以及 1000 ℃ 氧化 100 h 后的横断面形貌. 从图可见, 随氧化温度的增加, 氧化层厚度增大, 内氧化不断加重. 能谱分析表明: 外层主要是 TiO_2 及 Cr_2O_3 的混合层, 较为疏松; 中间层是比较致密的 Cr_2O_3 层. 对 1000 ℃ 氧化 100 h 试样横断面进行的元素电子扫描, 结果见图 6. 从

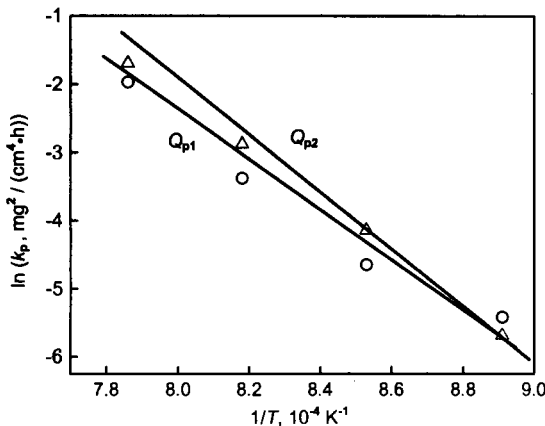


图 3 K35 合金高温氧化抛物线速率常数的 Arrhenius 图

Fig.3 Arrhenius figure of parabolic reaction rate constants for superalloy K35

表 2 K35 合金氧化膜的相组成

Table 2 Phase constitution of scales at different temperatures for 100 h on oxidized K35 specimens

Oxidized temp.	Phase constitution
850 ℃	Cr_2O_3 , TiO_2 , TiO , Al_2O_3 , NiCr_2O_4
900—1000 ℃	Cr_2O_3 , TiO_2 , TiO , Al_2O_3 , NiCr_2O_4 , NiAl_2O_4

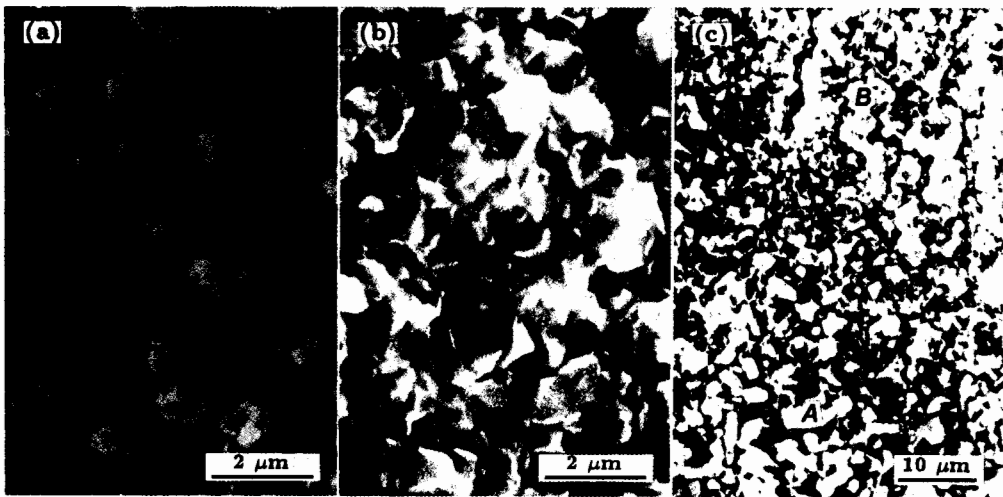


图 4 在 900 °C 不同氧化时间后, 试样氧化膜表面的 SEM 像

Fig.4 SEM morphologies of superalloy K35 specimen oxidized at 900 °C for different times

- (a) 1 h, noncontinuous oxide scale formed by Al_2O_3 , TiO_2 and a small amount of Cr_2O_3 and NiCr_2O_4
 (b) 25 h, continuous oxide scale formed by TiO_2 and Cr_2O_3
 (c) 100 h, continuous oxide scale formed

表 3 在 900 °C, 分别氧化 1 及 25 h 后 K35 合金氧化层的能谱分析

Table 3 EDXS results of the oxidation scale on the superalloy K35 at 900 °C for 1 and 25 h

Time h	Location	Content of element (atomic fraction, %)					
		Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb
1 (Fig.4a)	Base	8.02	3.58	11.82	5.50	26.47	0.60
	Particle	6.72	7.64	10.04	2.91	10.01	0.59
25 (Fig.4b)	Average	0.38	16.44	22.28	-	1.96	0.69

表 4 在 850, 900, 950 及 1000 °C 氧化 100 h 后 K35 合金氧化层的能谱分析结果

Table 4 EDXS results of the oxidation scale on the superalloy K35 oxidized at 850, 900, 950 and 1000 °C for 100 h

Temperature °C	Location	Content of element (atomic fraction, %)				
		Al	Ti	Cr	Co	Ni
850	Upper	7.05	22.03	9.57	0.44	1.53
	Lower	0.78	5.72	26.14	4.92	4.31
900 (Fig.4c)	A	-	16.66	1.11	-	0.28
	B	-	15.76	12.91	-	0.42
950	Bulk	-	21.52	1.04	-	-
	Particle	-	23.77	3.38	-	-
1000	Upper	-	30.41	1.74	-	-
	Lower	1.08	4.93	29.82	0.36	2.60

图可见, 温度增至 1000 °C 时, Cr_2O_3 层变得平直致密, 从而对合金起到保护作用. K35 合金经高温氧化 100 h 后氧化层分为 3 个区域: 外层主要是 TiO_2 及 Cr_2O_3 混合层, 晶粒尺寸较大且性质疏松; 中间层是较致密的 Cr_2O_3 层; 内层 (过渡层) 是由“树根”状的内氧化物 Al_2O_3 及少量 Ti 的氧化物构成. 这种“钉楔”状氧化物的存在, 有可能增加氧化膜与基体的附着性. 内氧化物的产生可以

解释为: 由于外层的 Ti-Cr 混合层较为疏松, 而中间的 Cr_2O_3 层又有一些孔洞存在, 给氧的内扩散造成通道, 氧渗入基体首先与标准生成自由能更负的金属反应^[12], 因此在 850—1000 °C 时内氧化物主要是 Al_2O_3 相, 并含有少量 Ti 的氧化物. 对于 Ti 离子而言, 不仅在表面发生氧化, 而且也形成内氧化物. 随氧化温度升高, 在 Ti-Cr 混合层亦含有少量 NiAl_2O_4 .

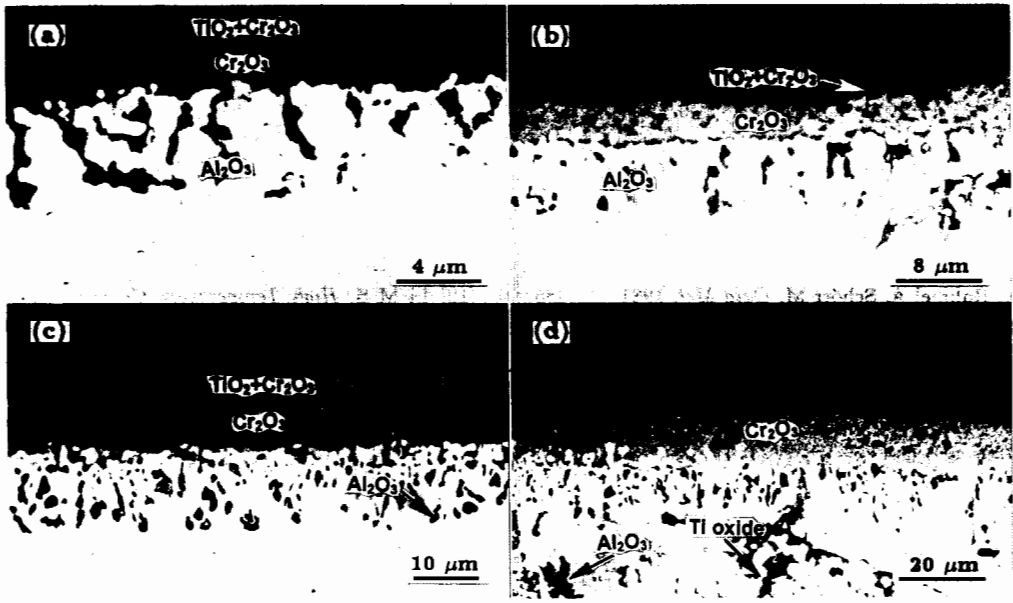


图 5 在不同温度下氧化 100 h 后，样品氧化膜横断面的 SEM 观察

Fig.5 Cross sectional SEM images of superalloy K35 specimen oxidized for 100 h at 850 °C (a), 900 °C (b), 950 °C (c) and 1000 °C (d), showing scale thickness increasing with temperature raise

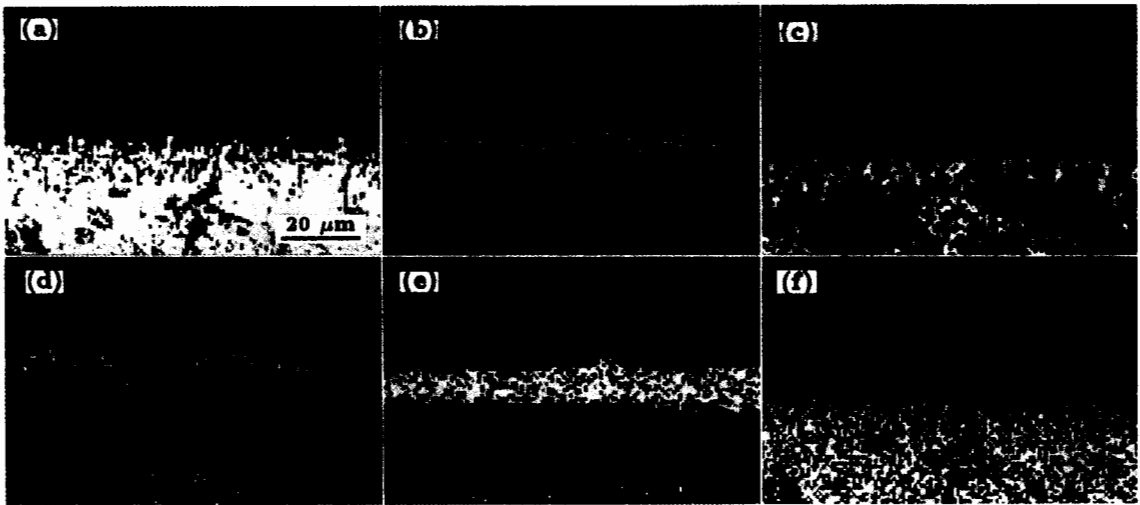


图 6 1000 °C 氧化 100 h 后，试样横截面元素电子扫描面分布

Fig.6 Characteristic X-ray images of the cross-section of the specimens oxidized at 1000 °C for 100 h (a) SE image (b) O K_α (c) Al K_α (d) Ti K_α (e) Cr K_α (f) Ni K_α

3 结论

(1) K35 铸造镍基高温合金在 850—1000 °C 的氧化动力学服从抛物线规律，其氧化激活能分别为 274 及 315 kJ/mol，表明 K35 合金的高温氧化主要受 Cr³⁺ 离子通过 Cr₂O₃ 层的扩散控制。

(2) K35 合金在 900 °C 以下属于完全抗氧化级，在 900—1000 °C 属抗氧化级。

(3) K35 合金的高温氧化膜由 3 个区域组成：外

层是性质疏松的 TiO₂ 与 Cr₂O₃ 混合层，并含有少量 NiCr₂O₄ 及 NiAl₂O₄ 尖晶石；中间层是致密的 Cr₂O₃ 保护层；过渡层则是以 Al₂O₃ 为主并含有少量 TiO₂/TiO_{2-x} 氧化物的内氧化区。

(4) 随温度的升高，表面氧化物的细小粒子逐渐团聚长大，导致表面层疏松，氧化反应加速进行。

沈阳化工学院的石铁及李金昌同学参加了本实验的部分工作，谨致谢忱。

参考文献

- [1] Shaw S W K, Fleetwood M J. *Mater Sci Technol*, 1989; 5: 925
- [2] Hstott F. *Mater Sci Technol*, 1989; 5: 734
- [3] Pandey M C. *Oxid Met*, 1997; 48: 129
- [4] Chen G F, Lou H Y. *Oxid Met*, 2000; 54: 155
- [5] Chen J H, Rogers P M, Little J A. *Oxid Met*, 1997; 47: 381
- [6] Ledjeff K, Rahmel A, Schorr M. *Oxid Met*, 1981; 15: 485
- [7] Litz J, Rahmel A, Schorr M, Weiss J. *Oxid Met*, 1989; 32: 167
- [8] Lou H Y, Wang F H, Xia B J, Zhang L X. *Oxid Met*, 1992; 38: 299
- [9] Gou J T, Wang S H, Li H, Lai W H, Tan M H. In: Kishi T, Takeda N, Kagawa Y, eds., *Proc 3rd IUMRS Int Conf Advance Mater*, 31 Aug.-4 Sept., Tokyo, Japan, 1993: 641
- [10] Peng X, Shen J N, Hu W S, Yuan K Q, Zhou L J, Li T F. *J Chin Soc Corros Protect*, 1996; 16: 20
(彭晓, 沈嘉年, 胡武生, 苑柯琦, 周龙江, 李铁藩. 中国腐蚀与防护学报, 1996; 16: 20)
- [11] Li Y, Yuan C, Guo J T, Yang H C. *J Northeastern Univ (Nat Sci)*, 2003; 24: 75
(李云, 袁超, 郭建亭, 杨洪才. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24: 75)
- [12] Li M S. *High Temperature Corrosion of Metal*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 5, 37, 150, 112
(李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 5, 37, 150, 112)
- [13] Abe F, Araki H, Yoshida H, Okada M. *Oxid Met*, 1987; 27: 21