

ppm 级 S 对第二代抗热腐蚀镍基单晶高温合金恒温氧化行为的影响

张宗鹏^{1,2}, 张思倩¹, 王 栋², 王 迪^{1,2}, 陈立佳¹, 楼琅洪², 张 健²

(1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016)

摘要: 采用不连续增重法研究了ppm级S对第二代抗热腐蚀镍基单晶高温合金1 000 °C恒温氧化行为的影响, 测量了不同ppm级S含量合金的氧化动力学曲线, 借助扫描电子显微镜(SEM)观察了合金氧化层截面的微观组织, 利用X射线衍射分析仪(XRD)和能谱仪(EDS)确定了相结构, 并分析了S含量变化对合金氧化机理的影响。结果表明: 两种合金1 000 °C的氧化动力学曲线均近似遵从抛物线规律, 2 ppm合金的氧化增重明显小于10 ppm合金; 随着S含量ppm级的增加和氧化时间的延长, 合金的抗氧化性能恶化。S含量的增加虽未改变氧化物的相组成, 但明显改变了氧化物的形貌及不同氧化层的厚度、致密度及连续性, 促进了合金内部TiN的形成。

关键词: 硫; 高温合金; 恒温氧化; 抗氧化性

作者简介:

张宗鹏(1994-), 男, 硕士生, 主要研究方向为镍基单晶高温合金的组织与性能。E-mail: zhangzp66@126.com

通讯作者:

张思倩, 女, 副教授, 博士, 硕士生导师。电话: 024-25496339, E-mail: sqzhang@alum.imr.ac.cn

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)03-0232-05

基金项目:

国家自然科学基金项目(51631008; 51501117)。

收稿日期:

2019-01-14 收到初稿,
2019-02-19 收到修订稿。

抗热腐蚀镍基单晶高温合金由于具有较好的力学性能、良好的组织稳定性和优异的抗高温氧化、耐热腐蚀性能, 被广泛用于制造航空发动机和燃气轮机叶片等关键热端部件^[1-2]。叶片在高温服役过程中除了要承受蠕变和疲劳变形外, 还存在明显的氧化损伤^[3]。因此, 国内外学者对单晶高温合金的氧化行为进行了广泛研究。结果表明, 单晶高温合金的氧化动力学曲线一般服从抛物线规律, 随着氧化温度的不断增加, 合金的抗氧化性能不断降低, 不同温度区间形成的氧化物种类也不同, 一般会生成NiO、Cr₂O₃、Al₂O₃以及不同种类的尖晶石(如NiCr₂O₄和NiAl₂O₄)组成的多层混合氧化物膜^[4-8]。

单晶高温合金的氧化行为与合金元素密切相关。一般来说, Cr和Al通过提升它们的选择性氧化生成保护性的Al₂O₃和Cr₂O₃氧化膜以明显提高合金的抗氧化性能^[6, 9], 而W和Mo则促进有害氧化产物的生成从而恶化合金的抗氧化性能^[10-11]。除了主元素外, 杂质元素S也能明显恶化合金的氧化性能。因此, 国外单晶高温合金中S元素的控制非常严格, 且根据使用环境的不同, 合金S含量的具体要求也不同(一般S含量要求小于3 ppm或小于10 ppm)。但是, 到目前为止, 关于ppm级S对合金氧化组织影响的研究相对较少。Satoshi^[12]等研究发现, 随着PWA1484合金中S含量的增加(10~88 ppm), 其抗氧化性能不断降低。Smialek等^[13-15]研究发现, 随着S含量的增加, 氧化膜与基体间的粘附性降低, 加速了合金表面氧化膜的剥落。S含量除了影响氧化膜的粘附性能以外, 还会影响氧化膜的组成。在PWA系列合金的氧化过程中^[16-17], S含量较低时, 合金在氧化过程中形成连续的Al₂O₃膜; 而S含量较高时, 合金表面只形成了不连续的Al₂O₃、Cr₂O₃和大量的NiO。

然而, 需要指出的是, 受高温合金冶炼水平的限制, 上述文献中的低S合金样品主要都是通过氢气(或氩气)环境下高温长时退火处理获得的。考虑到高温长时退火处理会明显改变单晶高温合金的微观组织, 如果能通过控制冶炼工艺直接获得低S

单晶高温合金 (3~10 ppm)，并开展ppm级S含量对单晶高温合金氧化行为影响的研究，对制定单晶高温合金合理的S含量控制标准就显得非常必要。

1 试验材料与方法

采用CaO坩埚制备了低S第二代高强抗热腐蚀镍基单晶高温合金母合金。在母合金重熔时，通过添加一定含量的NiS，利用高速凝固技术(HRS)，通过选晶法以3 mm/min的定向抽拉速率制备了两种不同S含量的 $\Phi 16 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ 的单晶试棒，并利用化学分析仪测定了单晶合金试棒的化学成分，见表1。根据合金S含量的实测结果，将两种合金命名为2ppm合金和10ppm合金。

将单晶试棒按标准热处理工艺1 265 $^{\circ}\text{C}/4 \text{ h}/\text{AC}+1 \text{ 130}^{\circ}\text{C}/4 \text{ h}/\text{AC}+870^{\circ}\text{C}/24 \text{ h}/\text{AC}$ 进行热处理。用电火花线切割加工成 $\Phi 14 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的试片(其中2 mm厚度方向平行于试棒的 $\langle 001 \rangle$ 方向)。试样通过工装倒0.5 mm角，用800 $^{\#}$ 金相砂纸进行打磨，然后将试样用酒精和丙酮进行清洗。

恒温氧化试验依据HB5258—2000进行。将试样放置在预烧至恒重的刚玉坩埚中，与坩埚壁保持点接触或线接触。氧化试验在1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的箱式电炉内进行，采用不连续增量法测定合金的氧化动力学曲线。以25 h为

周期，分别在每个循环后取出坩埚并快速加盖，室温冷却后在精度为0.1 mg的电子秤上称重，试验值为3个试样的平均值。

利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对试验合金进行表面观察。随后对试样进行化学镀镍，并采用环氧树脂对试样进行镶嵌，抛磨后用SEM对试样截面氧化膜进行观察。

2 结果与分析

2.1 氧化动力学曲线

图1为不同S含量的两种合金在1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下的恒温氧化动力学曲线。由图可见，两种合金的氧化动力学曲线均近似符合抛物线规律，而且2ppm合金的氧化增量明显小于10 ppm合金。两种合金的平均氧化速率分别为0.004 0 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和0.005 1 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，均为完全抗氧化级。

2.2 XRD分析

两种合金在1 000 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氧化200 h的XRD分析结果如图2所示。可以看出，S含量ppm的增加并未改变氧化物的相组成，两种合金主要氧化产物均为NiO、TiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃及尖晶石AlTaO₄和Co₂(Ni/Cr)O₄。

表1 合金实测成分

Table 1 Chemical composition of experimental alloy

合金	Al+Ti	Cr	Mo	Ta	Co	W	Re	C	S	Ni
2 ppm	7.6	9.2	0.5	4.9	8.2	4.5	2.0	0.04	0.0002	余量
10 ppm	7.6	9.4	0.5	4.9	8.2	4.4	2.0	0.04	0.0010	余量

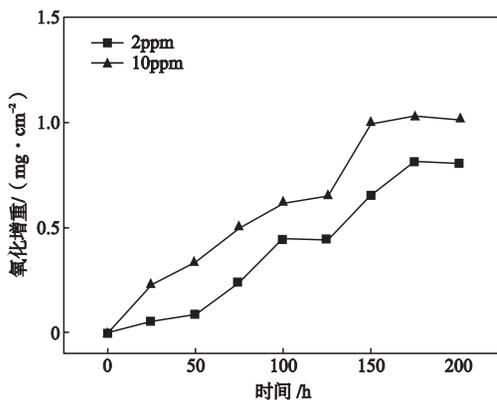


图1 合金在1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curves of alloys at 1 000 $^{\circ}\text{C}$

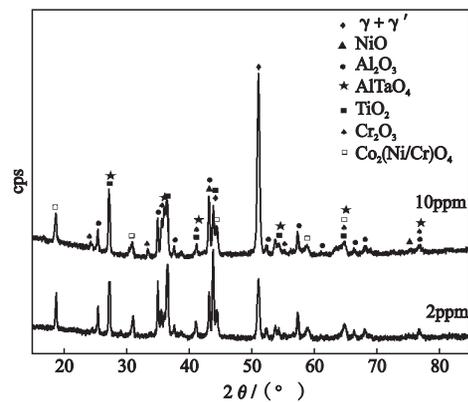


图2 合金在1 000 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氧化200 h的XRD分析

Fig. 2 XRD analysis of oxidation products of alloys at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 200 h

2.3 宏观及微观表面形貌

2 ppm和10 ppm合金在1 000 °C恒温氧化200 h后的宏观形貌如图3所示。两种合金的宏观形貌相似，均呈现出完整的、墨绿色表面。S含量的增加，也没有明显加速1 000 °C表层氧化膜的剥落。

图4为两种合金在1 000 °C恒温氧化200 h后的微观表面形貌。2ppm合金表面主要为NiO、Cr₂O₃和TiO₂组成的混合氧化物；10ppm合金表面除了NiO、Cr₂O₃和TiO₂的颗粒状混合氧化物外，还存在有少量Co₂(Cr/Ni)₄O₄尖晶石。

2.4 氧化膜截面形貌

图5为两种合金在1 000 °C恒温氧化200 h后的氧

化膜截面形貌。其中，2ppm合金的截面有三层连续且界面清晰的氧化层。外层为Ni、Cr、Ti和Co的混合氧化物，中间层为厚度均匀的AlTaO₄层，内层为连续的Al₂O₃。10ppm合金外层混合氧化层明显增厚，内层为连续的Al₂O₃层，且在合金内部生成了TiN层。与2ppm合金相比，10ppm合金的Al₂O₃层相对较薄。

2.5 讨论

一般来说，单晶高温合金的氧化过程可分为过渡氧化和稳态氧化两个阶段。氧化开始后，合金表面会快速形成Ni、Co、Ti、Cr和Al的混合氧化物。随着氧化的进行，受动力学因素（元素的扩散速率及其含量）控制，合金表面生成成分稳定的氧化膜以及不同

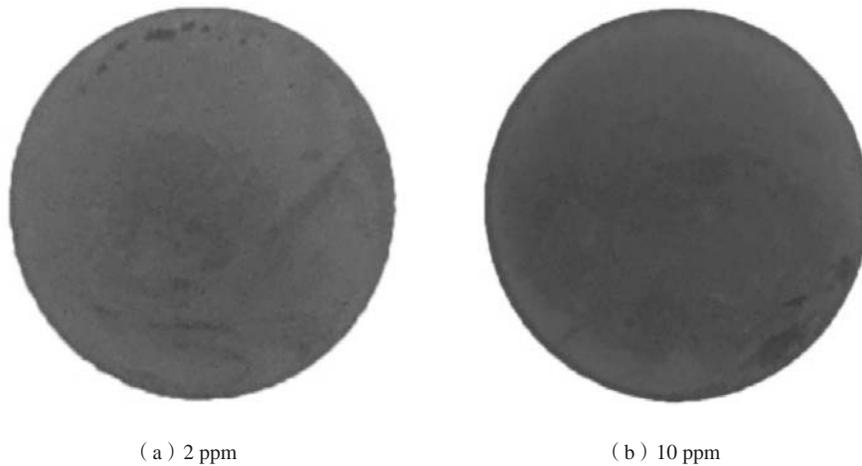
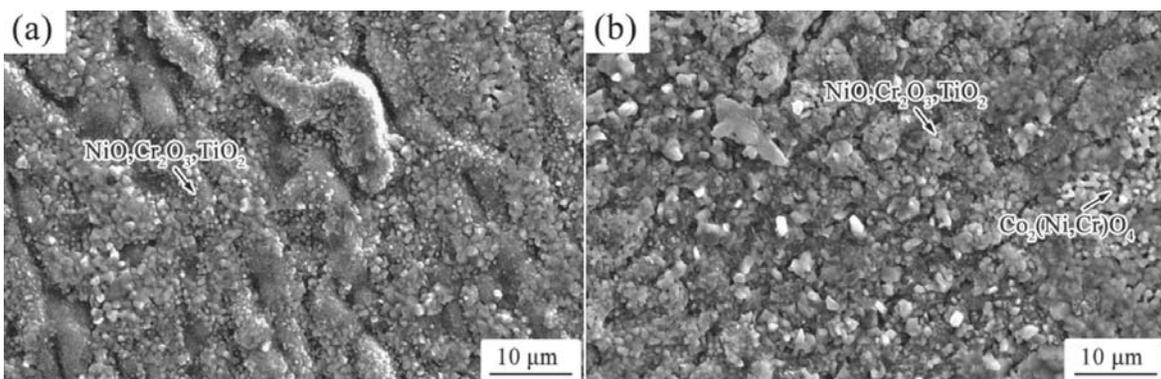


图3 合金在1 000 °C恒温氧化200 h后的宏观图像

Fig. 3 Macroscopic morphologies of alloys after isothermal oxidation at 1000 °C for 200 h

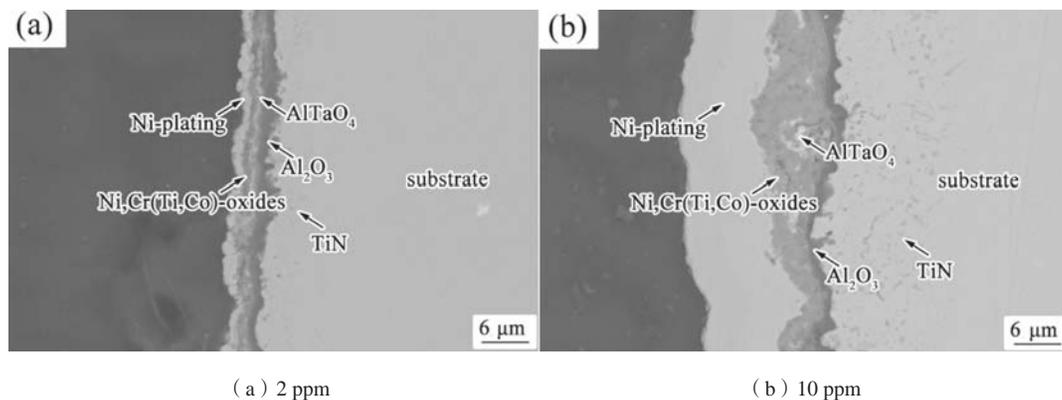


(a) 2 ppm

(b) 10 ppm

图4 合金在1 000 °C恒温氧化200 h后的表面形貌

Fig. 4 Surface SEM images of alloys after oxidation at 1 000 °C for 200 h



(a) 2 ppm

(b) 10 ppm

图5 合金在1 000 °C恒温氧化200 h后的截面形貌

Fig. 5 Cross section BSE images of alloys after oxidation at 1 000 °C for 200 h

氧化物通过固相反应生成尖晶石，即进入稳态氧化期。按照热力学稳定性高低，合金表面的氧化物呈层状分布，热力学稳定性最高的氧化物（ Al_2O_3 ）位于氧化膜/基体处，热力学稳定性最低的氧化物（ NiO ）位于空气/氧化膜处。

在高温氧化过程中，S元素会快速扩散到合金表面。随着合金S元素ppm的增加，合金 Al_2O_3 内层开始经历变薄、致密度降低及不连续等过程。另外，当合金S元素含量达到10ppm时，合金表面已很难形成连续的尖晶石层。对于高S合金，由于 Al_2O_3 内层较薄及致密度低等因素，合金内部元素会不断扩散到表面发生进一步氧化，致使外氧化层不断增厚。同时，空气中的N元素也会穿过这种较薄的氧化层，使合金发生内氮化反应，进一步恶化合金的抗氧化性能。

3 结论

(1) 两种合金1 000 °C恒温氧化动力学曲线均近似符合抛物线规律，2ppm合金的氧化增量明显小于10ppm合金。

(2) 随着合金S元素ppm的增加，合金表面很难形成连续的尖晶石层，合金 Al_2O_3 内层经历变薄、致密度降低及不连续等过程，合金内部出现TiN层。

参考文献:

- [1] OKADA I, TORIGOE T, TAKAHASHI K, et al. Development of Ni base superalloy for industrial gas turbine [C] //Superalloys. 2004: 707-712.
- [2] REED R C, TAO T, WARNKEN N. Alloys-by-design: application to nickel-based single crystal superalloys [J]. Acta Materialia, 2009, 57 (19): 5898-5913.
- [3] 陈鸿钧. IN738LC镍基高温合金高温蠕变疲劳性能研究 [J]. 材料工程, 1998 (4): 21-27.
- [4] YUN D W, SEO S M, JEONG H W, et al. The cyclic oxidation behaviour of Ni-based superalloy GTD-111 with sulphur impurities at 1100 °C [J]. Corrosion Science, 2015, 90: 392-401.
- [5] SATO A, CHIU Y L, REED R C. Oxidation of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications [J]. Acta Materialia, 2011, 59 (1): 225-240.
- [6] 常剑秀, 王栋, 董加胜, 等. 铈对镍基单晶高温合金恒温氧化行为的影响 [J]. 材料研究学报, 2017, 31 (9): 695-702.
- [7] HUANG L, SUN X F, GUAN H R, et al. Oxidation Behavior of a Single-Crystal Ni-base Superalloy in Air at 900, 1000 and 1100 °C [J]. Oxidation of Metals, 2006, 65 (3): 207-222.
- [8] 王莉, 刘心刚, 张健, 等. 第三代单晶高温合金DD33的高温氧化行为 [J]. 钢铁研究学报, 2011, 23 (S2): 353-356.

- [9] KVERNES I A, KOFSTAD P. The oxidation behavior of some Ni-Cr-Al alloys at high temperatures [J]. Metallurgical Transactions, 1972, 3 (6) : 1511-1519.
- [10] PETERS K R, WHITTLE D P, STRINGER J. Oxidation and hot corrosion of nickel-based alloys containing molybdenum [J]. Corrosion Science, 1976 (16) : 791.
- [11] PETTIT F S, MEIER G H, Oxidation and hot corrosion of superalloys [C] //Superalloys, 1984.TMS, 1984: 651.
- [12] SATOSHI U, YUICHIRO J, MAKOTO O, et al. Creep property and phase stability of sulfur-doped Ni-base single-crystal superalloys and effectiveness of CaO desulfurization [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49 (9) : 4029-4041.
- [13] SMIALEK J L. Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion [J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22 (3) : 739-752.
- [14] SMIALEK J L. Oxidative recession, sulfur release, and Al₂O₃ spallation for Y-doped alloys [J]. Scripta Materialia, 2001, 45 (12) : 1327-1333.
- [15] SMIALEK J L, TUBBS B K. Effect of sulfur removal on scale adhesion to PWA 1480 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26 (2) : 427-435.
- [16] MCVAY R V, WILLIAMS P, MEIER G H, et al. Oxidation of low sulfur single crystal nickel-base superalloys [C] //Superalloys. 1992: 807.
- [17] SARIOGLU C, STINNER C, BLACHERE J R, et al. The control of sulfur content in nickel-base single crystal superalloys and its effects on cyclic oxidation resistance [C] //Superalloys. 1996: 71.

Effect of ppm Level Sulfur Addition on Isothermal Oxidation Behavior of a Nickel-Base Single Crystal Superalloy

ZHANG Zong-peng^{1,2}, ZHANG Si-qian¹, WANG Dong², WANG Di^{1,2}, CHEN Li-jia¹, LOU Lang-hong², ZHANG Jian²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China;
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract:

Effect of sulfur (S) addition on isothermal oxidation behaviors of a nickel-base single crystal superalloy at 1 000 °C was investigated using discontinuous weight gain method, the oxidation kinetics curves of the 2ppm and 10ppm alloys were measured, microstructure at the cross-section of the oxide scale was observed using scanning electron microscope (SEM), and the phase structure was determined using X-ray diffractometer (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that the oxidation kinetics curves of the alloys at 1 000 °C almost followed the parabolic law, oxidation weight gain of the 2ppm alloy was significantly smaller than that of 10ppm alloy, and the oxidation resistance of the alloy deteriorated with the increase of ppm level sulfur content and the prolongation of oxidation time. Due to the increase of S content, the morphology of oxide, and the thickness, density and continuity of different oxide layers were changed. Furthermore, the addition of more S could accelerate the formation of the inner TiN even though the phase constitute of the oxide was not changed.

Key words:

sulfur; superalloys; isothermal oxidation; oxidation resistance