镍基铸造高温合金 Mar-M247 的高温氧化行为

潘苗苗^{1,2,3},高振桓^{2,3},巩秀芳^{2,3},隆 彬^{2,3},杨功显^{2,3},宋小龙¹

(1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室,陕西西安 710049;2. 长寿命高温材料国家重点实验室, 四川德阳 618000;3. 东方电气集团东方汽轮机有限公司,四川德阳 618000)

摘要:研究了某工业重型燃气轮机叶片材料Mar-M247合金在800 ℃和900 ℃的恒温氧化行为。结果表明,Mar-M247合金在两个试验温度下的氧化动力学符合抛物线规律,并且均为完全抗氧化级,Mar-M247合金的氧化激活能约为268.4 kJ·mol⁻¹,氧化过程主要是由Cr₂O₃的形成来控制。借助场发射扫描电镜和能谱对氧化层组成进行分析,结果表明,合金在800 ℃下氧化100 h后,氧化膜最外层为Cr₂O₃,中间层为TiO₂以及少量Ta₂O₅与HfO₂,内层为钉楔状的氧化物Al₂O₃;而900 ℃下氧化100 h后,氧化膜最外层是NiO和CoO,中间层为相对致密的Cr₂O₃和少量小块状不连续的TiO₂、Ta₂O₅与HfO₂,内层为尺寸较大的钉楔状氧化物Al₂O₃。内氧化区和贫化层区域随着氧化温度的升高而扩大。

关键词: Mar-M247合金; 氧化动力学; 氧化层; 内氧化; 贫化层

Mar-M247合金因具有良好的抗蠕变性能而被广泛用于燃气轮机透平叶片的制造。燃机叶片的高温服役环境使得合金材料发生氧化反应,氧化过程消耗合金中某些物相的形成元素,在一定程度上破坏了叶片表面结构的完整性,从而影响材料的服役性能。近年来,高温合金抗氧化性能的研究越来越受到研究人员的关注^[1-7]。

为使合金具有良好的抗氧化性能,镍基合金中至少需要添加30%的铬才能形成 连续的Cr₂O₃外层氧化膜^[8],添加的铝含量在6%左右才能保证连续致密的Al₂O₃膜的 形成^[9]。随着使用条件的不断变化,人们还在合金中加入了许多其他元素来改善合金 的服役性能,例如,添加Mo、W和Ta等难熔元素来提高合金的强度。服役过程中, 这些元素也不可避免地会在合金表面形成氧化物。合金中添加的元素种类与含量不 同,形成的氧化物类型也不尽相同。例如,袁超等人^[2]发现K35合金表层氧化物主要 是Cr₂O₃,此外还有少量NiCr₂O₄尖晶石和TiO/TiO₂相。张松等人^[10]发现K444合金的 氧化层结构要复杂一些,外层是疏松多孔的TiO₂,中间层是保护性的Cr₂O₃(含少量 NiCr₂O₄及TiO₂),内层是"钉楔"状的Al₂O₃。赵越等人^[11]和田素贵等人^[12]在研究镍 基合金的高温氧化时还发现了Al的内氧化和内氮化行为。这可能是由于高温合金的 组织比较复杂,有 γ 、 γ' 、碳化物等不同相的存在,使得高温合金的氧化机理变得 十分复杂。

本文通过设计恒温氧化试验,研究了Mar-M247合金在800 ℃和900 ℃的高温氧化行为,同时借助扫描电镜和能谱仪等实验设备对氧化膜的组成和氧化膜断面分别进行了观察和分析,为Mar-M247合金在实际工程中的应用提供了可靠的试验依据。

1 试验方法

Mar-M247合金材料经真空感应熔炼后铸造成60 mm × 60 mm × 30 mm的试样, 在试样上线切割10 mm × 10 mm × 3 mm的小试片,用600号水砂纸将试片表面磨至光 亮,丙酮清洗干净备用。

依据HB5258—2000标准,在箱式电阻炉中对样品进行恒温氧化,温度分别

作者简介: 潘苗苗(1995-),女,硕 士,研究方向为镍基铸造 高温合金的长时组织演化。 E-mail: pmm1317@163. com.

中图分类号:TG146.1⁺⁵ 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2020) 08-0797-06

基金项目: 四川省科技计划资助项目 (2018JY0391)。 收稿日期: 2019-11-27 收到初稿, 2020-01-19 收到修订稿。 为800 ℃和900 ℃。用镊子夹取样品放入清洁干燥的 Al₂O₃坩埚中,使其与坩埚壁保持点线接触。氧化进行 至1 h, 3 h, 5 h, 10 h, 25 h, 50 h, 75 h, 100 h后, 取出样品进行称重并记录。试验中尽量减少样品在空 气中暴露的时间,以保证试验数据的可靠性。试验 结束后,用装配有能谱仪(EDS)的场发射扫描电镜 (FESEM)对氧化膜的横断面形貌、组成进行观察和 分析。

2 试验结果与讨论

2.1 恒温氧化动力学

图1为Mar-M247合金在800 ℃和900 ℃下的恒温 氧化动力学曲线。从图中可以明显地看出,温度变化 与合金的氧化速度成正比。也就是说,在相同的时 间下,温度越高,氧化反应越快。氧化反应初期,氧 化速率高、增重快;随着时间的延长,氧化速率减 小,氧化增重减慢。氧化进行至100 h时,Mar-M247 合金在800 ℃和900 ℃下的平均氧化速率分别为0.024 和0.072 g/(m²・h)。依据HB5258 - 2000标准判断, Mar-M247合金在800 ℃和900 ℃下均属于完全抗氧化 级。

图2为Mar-M247合金在800 ℃和900 ℃下氧化增 重的平方(ΔM^2)与氧化时间(t)的关系曲线。由 图可见,在两个试验温度下,合金氧化增重的平方与 氧化时间成正比,说明该合金的氧化规律符合抛物线 规律。另外,两个温度下直线都出现了一个转折点, 也就是说有两个不同的k(抛物线速率常数)值(表 1),表明氧化反应期间氧化机制发生了变化。氧化初 期, 气相氧接触合金材料表面发生吸附(物理吸附使 分子氧变成原子氧,化学吸附进一步使原子氧变成O⁻) 并离子化成O²⁻与金属离子结合形成氧化物晶核^[13], 晶核逐渐长大形成氧化薄膜,所以在这一时期氧化速 率较快。氧化膜形成后,金属基体和外部氧被分隔开 来,此时,氧化过程通过氧化膜扩散传质来发生。根 据瓦格纳的氧化膜抛物线生长动力学理论,此时氧化 速率由通过氧化膜的正离子和负离子的扩散速率来决 定^[13],因此这一时期氧化速率较为缓慢。

根据Arrhenius方程,

$$k = A e^{\frac{Q}{RT}} \tag{1}$$

式中: *k*为氧化速率常数,单位: mg²/(cm⁴ · h); *A*为 常数; *Q*为氧化激活能,单位: kJ · mol⁻¹; *T*是氧化温度, 单位: K; *R*为摩尔气体常数,单位: J/(mol · K)。 用lnk(氧化速率常数*k*取氧化后期相应的值)对1/*T*作 图,见图3。计算结果表明,Mar-M247合金的氧化激 活能约为268.4 kJ · mol⁻¹,这与Cr₂O₃的生长激活能(约



图1 Mar-M247合金在800 ℃和900 ℃的氧化动力学曲线 Fig. 1 Oxidation kinetics curves of Mar-M247 superalloy at 800 ℃ and 900 ℃



(b)900 ℃ 图2 Mar-M247合金的氧化动力学平方曲线 Fig. 2 Square curves of oxidation kinetics of Mar-M247 superalloy

表1 800 ℃和900 ℃下Mar-M247合金的氧化速率常数 Table 1 Oxidation rate constants of Mar-M247 superalloy at 800 ℃ and 900 ℃

温度	$k_{ m l}$ / ($10^{-3} \cdot { m mg}^2 \cdot$	k_{2} / ($10^{-3} \cdot \text{mg}^2 \cdot$	$Q_{\rm p}$
/℃	$cm^{-4} \cdot h^{-1}$)	$cm^{-4} \cdot h^{-1}$)	/ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
800	1.97 (1~5h)	0.395 (10 ~ 100 h)	268.4
900	6.15 (1 ~ 10 h)	5.07 (25~100 h)	

251.2 kJ・mol⁻¹)相近^[4],与Al₂O₃的生长激活能(约 502.4 kJ・mol⁻¹)较远^[14]。因此,可以认为Mar-M247合 金的氧化过程主要是由Cr₂O₃的形成来控制的。

2.2 氧化层横断面的形貌与成分分布

图4是在800 ℃和900 ℃条件下氧化100 h后 Mar-M247合金表面氧化膜的横断面形貌。可以看出, 在两个测定温度下合金表面都形成了连续的外氧化膜 和钉楔状的内氧化物,但形态上有所不同。如图4a所 示,在800 ℃下氧化100 h后,合金表面氧化层厚度为 6~7 μm,在外氧化层中观察到粒状氧化物,外氧化 层下存在4 μm左右的内氧化层; 900 ℃下氧化100 h 后,合金表面氧化层厚度为11~12 µm,外氧化层形 成明显的分层结构,最外层是浅灰色的大的块状相, 存在较多孔洞,次外层是深灰色的连续氧化膜,内氧化 层厚度增加到6 µm左右,且析出相的尺寸明显增加, 如图4b所示。显然,900 ℃形成的氧化层要比800 ℃厚 得多。这是因为随着氧化温度的升高,氧元素在合金 中的扩散速率和扩散深度相应增加,更容易通过氧化 膜中的孔洞以及氧化物晶界向合金基体内部扩散,各 合金元素向外扩散的速率也增加,从而使合金表面氧 化层的厚度增加。此外,两种试验温度下在氧化层下 方均形成了贫化层,这与文献[15]的研究结果是一致 的。

用SEM和EDS对800 C氧化100 h后的Mar-M247 合金样品的氧化层横断面进行成分分析,结果如图5 所示。氧化膜最外层含Cr、O两种元素,因此该层氧 化物为Cr₂O₃,中间层元素为O、Ti及少量Ta、Hf, 说明观察到的颗粒状相应该为其各自的氧化物TiO₂、 Ta₂O₅、HfO₂,内氧化层中富含Al和O,该内氧化物为 $Al_2O_3^{[12]}$

合金在900 ℃氧化100 h后,对氧化层横断面进行 SEM和EDS成分分析,结果如图6所示。氧化膜最外 层浅灰色的块状相仅含少量的元素Cr和Ti,富含Ni、 Co、O三种元素,这表明该氧化层中主要为Ni、Co的 氧化物NiO和CoO,除此之外可能含有Cr₂O₃、TiO₂、 NiCr₂O₄和CoCr₂O₄中的一种或几种,次外层深灰色区域 富含Cr和O两种元素,说明该层是由Cr₂O₃形成的连续 氧化膜,在Cr₂O₃层下方检测到富含Ti、Ta、Hf和O元素 的不连续块状区域,说明应该是其各自的氧化物TiO₂、 Ta₂O₅和HfO₂,与800 ℃一样,在内层形成了钉楔状的 Al₂O₃内氧化物,但尺寸相对800 ℃要更大一点。这些 内氧化物的存在大量消耗了基体中γ'强化相的形成元 素Al,导致该层基体中Al含量大幅减少,使大颗粒状 的γ'相消失,形成了γ'相的贫乏区^[12]。



图3 Mar-M247合金的lnk与1/T的关系图 Fig. 3 Relationship between lnk and 1/T of Mar-M247 superalloy



图4 Mar-M247合金在两个试验温度下氧化100 h的氧化层横断面形貌 Fig. 4 Cross-sectional morphology of oxide scale of Mar-M247 alloy oxidized for 100 h at two test temperatures

合金中各元素形成氧化物的过程不仅与动力学因素有关,还与热力学因素有关^[12,15]。氧化物的形成自由能为

$$\Delta G_{\rm MO} = \Delta G_{\rm MO}^{\theta} - RT \ln p_{\rm O_2} \tag{2}$$

式中: MO表示金属M形成的氧化物, ΔG_{MO}^{θ} 是氧化物 在标准状态时的吉布斯自由能的变化值, $P_{0,2}$ 是氧的分 压, $RT \ln p_{0,2}$ 是形成氧化物所需的氧分压条件。氧的分 压从氧化膜表面向内部逐渐减小。以Mar-M247合金中 形成的主要的氧化物Cr₂O₃和Al₂O₃来分析, 同一氧化 温度下, $\Delta G_{Cr_2O_3}^{\theta}$ 大于 $\Delta G_{Al_2O_3}^{\theta}$ ⁽¹⁶⁾, 在远离合金基体表层区 域氧分压足够大, 此时 $RT \ln p_{0,2}$ 在氧化物形成过程中起 主要作用, 从而使 $\Delta G_{Al_2O_3}^{\theta}$ 大于 $\Delta G_{Cr_2O_3}^{\theta}$, 故在氧化膜外层 发生Cr的氧化。随着氧化的进行, 氧逐渐向基体内部 深处扩散, 氧分压随之逐渐降低, 此时 ΔG_{MO}^{θ} 起主要作 用, 从而使 $\Delta G_{Cr_2O_3}^{\theta}$ 大于 $\Delta G_{Al_2O_3}^{\theta}$, 因此, 在靠近基体表层 区域发生Al的选择性氧化。

应用上述公式来判断氧化物的形成条件比较复杂,另一种简便方法是从埃林厄姆-理查森图中直接读取形成各氧化物的氧分压条件。根据埃林厄姆-理查森图^[13]可以读出Mar-M247合金中主要的几种合金元素发 生氧化反应所需的氧分压条件,以Ni、Co、Cr、Ti、 AI的顺序依次递减。同一温度下,Ti能够以比Cr低的 氧分压发生氧化,因此在Cr₂O₃氧化膜之下可形成TiO₂ 的氧化膜。同时,合金中的Hf能起到活性元素效应,有 助于形成单一的Cr₂O₃氧化膜,增加氧化膜的塑性,有 利于阻止氧化膜发生开裂,HfO₂氧化物把氧化膜与基体 "钉"在一起,增强了氧化膜和基体之间的粘附性^[17]。 在Mar-M247合金的氧化层中观察到,Ta和Hf在同一层 中出现,Ta可能与Hf有类似的作用。900℃观察到合金 表面形成的氧化膜中NiO和CoO出现在氧化膜的最外层 (图6),因为这里的氧分压足够高。在800℃的氧化 膜外层没有观察到NiO和CoO的原因尚不清楚。

Mar-M247合金中内氧化层的厚度和内氧化物的尺 寸都随着氧化温度的提高明显增加,如图4所示。这说 明氧的扩散在合金的内氧化中起主导作用。与生长速 率相比,温度对成核速率的影响显然较小,故内氧化 物颗粒的尺寸随温度的升高而增大。因此,800℃形成 的内氧化物尺寸小且密集,900℃形成的内氧化物尺寸 大且稀疏。研究表明,钉楔状的Al₂O₃内氧化物通过增 加氧化膜与基体的接触面积使氧化膜与基体间的附着 力得以提高^[12, 18]。



图5 Mar-M247合金在800 ℃下氧化100 h后氧化膜横断面的元素分布 Fig. 5 Elemental distribution of the cross-sectional oxide scale after oxidation of Mar-M247 alloy at 800 ℃ for 100 h



图6 Mar-M247合金在900 ℃下氧化100 h后氧化膜横断面的元素分布 Fig. 6 Elemental distribution of the cross-sectional oxide scale after oxidation of Mar-M247 alloy at 900 ℃ for 100 h

3 结论

(1) Mar-M247合金在800 ℃和900 ℃的氧化动力学符合抛物线规律,两个温度下均为完全抗氧化级。

(2) Mar-M247合金900 ℃氧化100 h后的氧化层比800 ℃的氧化层厚,氧化层均分为三层,但结构上略有 差异。800 ℃下,外层为Cr₂O₃,中间层为TiO₂以及少量Ta₂O₅与HfO₂,内层为钉楔状的细长型的Al₂O₃内氧化物; 900 ℃下,氧化膜外层是NiO和CoO,中间层是相对致密的Cr₂O₃和少量小块状的TiO₂,Ta₂O₅与HfO₂,内层是尺寸较 大的钉楔状的Al₂O₃内氧化物。

(3)随着氧化温度升高,内氧化区深度增加,贫化层区域扩大。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] BUSSO E P, EVANS H E, QIAN Z Q, et al. Effects of breakaway oxidation on local stresses in thermal barrier coatings [J]. Acta Materialia, 2010, 58: 1242-1251.
- [4] 陈阳,吴树森,刘龙飞,等.一种铸造镍基高温合金的氧化行为[J].铸造,2014,63(1):62-66.
- [5] ZHENG Lei, ZHANG Maicang, REDA Chellali, 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 (23): 9762–9767.
- [6] HUSSAIN N, SHAHID K A, KHAN I H, et al. Oxidation of high-temperature alloys (superalloys) at elevated temperatures in air [J].
 Oxidation of Metals, 1994, 41 (3/4) : 251–269.
- [7] 洪笑宇,刘青欢,徐裕来,等.新型镍基高温合金1100℃氧化行为的研究 [J]. 上海金属,2018,40(5):55-61.
- [8] 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) : 381–410.



[9] ROGER Creed. The superalloys fundamentals and applications [M]. New York: Cambridge University Press, 2006, 155–156.

[10] 张松,王琦,赵小书,等. K444铸造镍基高温合金的高温氧化行为 [J]. 沈阳工业大学学报,2010,32(2):136–140.

[11] 赵越,杨功显,袁超,等. 铸造镍基高温合金K447的高温氧化行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术,2007,19(1): 1-4.

[12] 田素贵,卢旭东,孙振东. 高Cr镍基合金的高温内氧化和内氮化行为 [J]. 中国有色金属学报,2012,22(2): 408-415.

[13] 李美栓. 金属的高温腐蚀 [M]. 北京:冶金工业出版社,2001:4-9.

[14] 黄乾尧,李汉康. 高温合金 [M]. 北京:冶金工业出版社,2000:100-110.

[15] 田素贵,张禄廷,杨洪才,等. 镍基单晶高温合金高温氧化的动力学特征 [J]. 钢铁研究学报,2002,16(2): 183–187.

[16] 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.

[17] 郭建亭. 高温合金材料学(上册) [M]. 北京:科学出版社, 2010: 594-610.

[18] 李云,尚海波,郭建亭,等.铸造镍基高温合金K35的高温氧化行为 [J].金属学报,2003,39 (7):749-754.

High Temperature Oxidation Behavior of Cast Ni-Based Superalloy Mar-M247

PAN Miao-miao^{1,2,3}, GAO Zhen-huan^{2,3}, GONG Xiu-fang^{2,3}, LONG Bin^{2,3}, YANG Gong-xian^{2,3}, SONG Xiao-long¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; 2. State Key Laboratory of Long–Life High Temperature Materials, Deyang 618000, Sichuan, China; 3. Dongfang Electric Corporation Dongfang Turbine Co., Ltd., Deyang 618000, Sichuan, China)

Abstract:

The oxidation behavior of the Mar-M247 alloy used as the blade material in the industrial heavy-duty gas turbine has been studied at 800 $^{\circ}$ C and 900 $^{\circ}$ C. The results indicate that the oxidation kinetics curves of cast Mar-M247 alloy at 800 $^{\circ}$ C and 900 $^{\circ}$ C follow the parabolic law, there with the grade of oxidation resistance of the alloy has been given. The oxidation activation energy of Mar-M247 alloy is about 268.4 kJ \cdot mol⁻¹, and the oxidation process is mainly controlled by the formation of Cr₂O₃. The oxide scales were examined by a field emission scanning electron microscopy (FESEM) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS). Experimental results show that at 800 $^{\circ}$ C , the outermost layer of the oxide scales is Cr₂O₃, and the intermediate layer is TiO₂, as well as a small amount of Ta₂O₅ and HfO₂. Whereas, the internal layer is Al₂O₃, which exhibits a wedge-shaped morphology. In contrast, at 900 $^{\circ}$ C , the outermost layer of the oxide scales is cales is real alloy and CoO, and the intermediate layer is Cr₂O₃, as well as a small amount of TiO₂. Whereas, the internal layer is Al₂O₃. As the oxidation temperature increases, the depth of the inner oxidation zone increases and the area of the depleted layer expands.

Key words:

Mar-M247 alloy; oxidation kinetics; oxide layer; internal oxidation; depletion