

10115-158

微量元素对低膨胀 Fe-Ni 基高温合金抗氧化性能的影响*

邓波 陈淦生 龙正东 林平 仲增慵

(钢铁研究总院高温材料所, 北京 100081)

摘要 为了保持低的膨胀系数, 低膨胀 GH909 合金中不含 Cr, 导致合金的抗氧化性能较差. 为了解决这一问题, 在 GH909 合金的基础上调整成分, 加入少量 Cr 和稀土元素 Y 与 La 等, 并提高 Co/(Co+Ni) 比例, 使合金在膨胀系数基本未变的情况下, 抗氧化性能得到较明显的改善. 用 X 射线衍射、金相显微镜、扫描电镜等检查了合金的氧化层, 发现 GH909 合金氧化层很厚, 其主要成分为 Fe₃O₄, Fe₃O₂ 等, 氧化层组织较疏松, 有内氧化现象. 加入 Cr 和稀土元素的合金氧化层较薄, 氧化层主要成分还有 Cr₂O₃ 等, 氧化层组织致密, 未见内氧化. 温度愈高, Cr 和稀土的有益效果愈明显, 它们有效地抑制了氧的扩散.

关键词 低膨胀, Fe-Ni 基, 高温合金, 抗氧化性能

中图分类号 TG132.11, TG113.23 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2000)02-0155-04

THE OXIDATION-RESISTANCE PROPERTIES OF LOW-EXPANSION SUPERALLOYS

TG132.11
TG132.32

DENG Bo, CHEN Gansheng, LONG Zhengdong, LIN Ping, ZHONG Zengyong
Department of High Temperature Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081
Correspondent: DENG Bo, senior engineer, Tel: (010)62182456, Fax: (010)62172725
Manuscript received 1999-07-26, in revised form 1999-11-17

ABSTRACT To obtain low thermal expansion coefficient, the alloying element Cr is removed from the alloy GH909, which made the oxidation resistance property of GH909 very poor. To solve this problem, a small amount of alloying element Cr, and rare earth elements Y and La were added into the alloy GH909 and the rate of Co/(Co+Ni) was increased, these made the oxidation resistant property improved obviously, while the expansion coefficient keeps unchanged obviously. The X-diffraction, optical and electrical microscope were used to inspect the structure of oxidation layer. For the alloy GH909 the layer of oxidation is very thick and the main constitution is Fe₃O₄, Fe₃O₂ and so on, the structure of oxidizing layer is looser and the interior-oxidation appeared. For the alloy adding small amount of Cr and rare earth elements on the GH909, the layer of oxidation is very thin, the main constitution includes Cr₂O₃, aside from Fe₃O₄, Fe₃O₂, the structure of oxidation layer is very closed and the interior-oxidation disappears. The elements of Cr, Y and La hinder the diffusion of element O effectively, and the above beneficial effect increases with increasing the temperature.

KEY WORDS low thermal expansion coefficient, Fe-Ni base superalloy, oxidation resistance

传统的低膨胀 GH909 合金具有良好的综合力学性能, 但由于缺乏 Cr、Al 元素, 合金的抗氧化性能受到影响^[1], 并导致合金缺口持久寿命降低, 而为了提高抗氧化性能, 加入较多的 Al、Cr、Mo 的合金如 Inconel 783 和 Haynes 242 合金等, 其抗氧化性能得到大幅度提高, 可膨胀系数也相应升高很多, 影响其作为功能材料的应用. 为此在 GH909 合金中加入 Cr 和稀土元素 Y、La, 并提高 Co/(Co+Ni) 比例, 试图保持其抗氧化性能同时又不增加其膨胀系数.

1 实验方法

No.1 合金为 GH909 合金, 其主要成分(质量分数, %, 下同)为: C 0.006, Si 0.40, Ni 38.70, Ti 1.66, Nb 4.88, B 0.0051, Fe 余量, 其余合金是在 No.1 合金基础上加 Cr、稀土元素 Y、La 和提高 Co/(Co+Ni) 比例获得的(见表 1).

试样加工成直径 10 mm×20 mm 的圆棒, 按照标准 GB/T13303-91 进行抗氧化实验. 实验温度为 600、650、700 和 750 ℃, 时间为 100 h. 用 KYKY1000B 扫描电镜和 LEICAMEF4A 显微镜观察氧化皮形貌, 用 Tracor Northern 能谱测定氧化皮和基体成分, 用 X 射线衍射仪测定氧化皮结构, 用 TMA7 热机械分析仪测定合金的线膨胀系数.

* 收到初稿日期: 1999-07-26, 收到修改稿日期: 1999-11-17
作者简介: 邓波, 女, 1956 年生, 高级工程师

表 1 实验合金成分
Table 1 Composition of test alloys

Heat	Cr	Y*	La*	Co/(Co+Ni)
	mass fraction, %			
No.1 (909 alloy)	-	-	-	0.26
No.754	5.0	-	-	0.45
No.822	2.5	0.05	0.05	0.26
No.824	2.5	0.05	0.05	0.45
No.852	5.0	0.05	0.05	0.26
No.854	5.0	0.05	0.05	0.45

* Adding amount.

2 实验结果和讨论

2.1 合金的线膨胀系数

由图 1 可见, 增加 Cr, 合金的线膨胀系数 α 增加; 增加 Co/(Co+Ni) 比值, α 值减小. No.824 合金虽加了 2.5% 的 Cr, 但其膨胀系数与 GH909 合金相近.

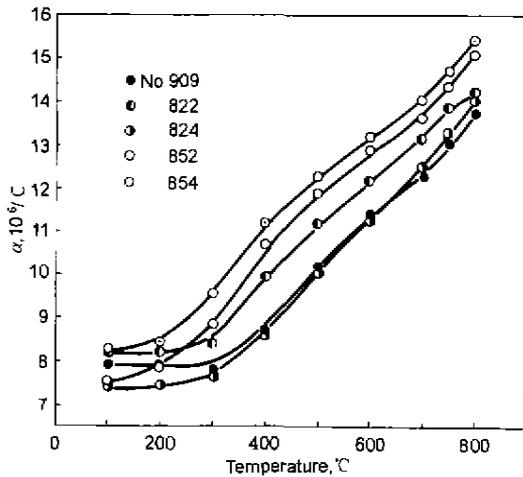


图 1 实验合金的线膨胀系数

Fig.1 The line expansion coefficients of test alloys

2.2 合金的氧化抗力

由图 2 可看出, 随着 Cr 的增加和稀土元素 Y, La 的加入, 合金的氧化增重减少, 氧化抗力增加. Cr 含量越高, 合金的抗氧化性能越好, 联合加 Cr 和稀土元素的合金比只加 Cr 不加稀土的合金抗氧化性好. 由图 3 可看出, 与一般的氧化规律相同, 实验温度越高合金的氧化增重越严重, 但温度愈高, Cr 和稀土元素的有益作用愈明显.

2.3 合金的氧化皮外观观察及氧化皮形貌

试样的外表呈灰黑色, 其中 GH909 合金的氧化皮很厚, 已大部分剥落. No.754 合金的氧化皮比 GH909 合金的要薄的多, 但也象鱼鳞般卷起, 较易剥落. 其余试样氧化皮较完好. 可见加 Cr 和 Y, La 的合金其氧化皮与基体的附着性比不加 Cr, Y, La 的 GH909 或只加 Cr 的 No.754 合金好得多. 从 700 C 抗氧化试样的金相照片可看出, GH909

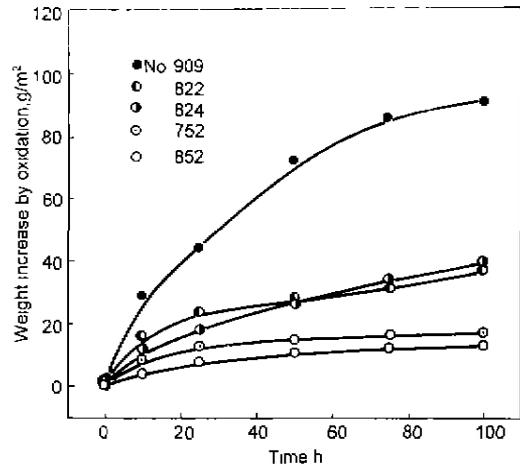


图 2 实验合金 750 C 的氧化增重

Fig.2 The weight change test alloys oxidated at 750 C

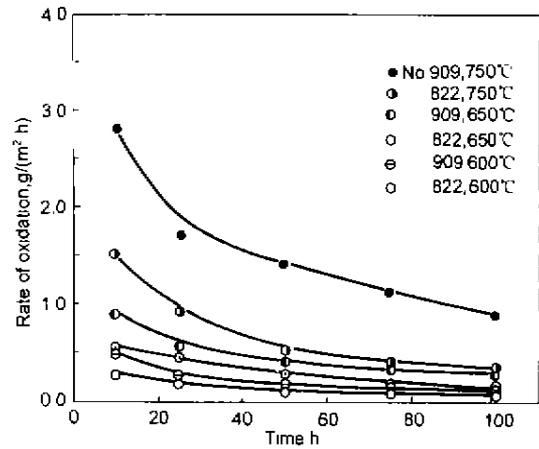


图 3 GH909 和 No.822 合金不同温度下的氧化速率

Fig.3 The oxidizing rates of GH909 and No.822 alloy at different temperatures

合金氧化层组织较疏松, 且内氧化较严重. 而加 Cr 和稀土的 No.824 合金氧化层组织较致密, 且未见内氧化 (见图 4 和 5).

2.4 合金的氧化皮成分与结构

用 Tracor Northern 能谱测定合金的氧化层成分. 合金的外氧化层是高 Fe 层, 内氧化层成分接近于基体成分. 中层氧化层成分及基体的成分如表 2 所示. 由表 2 可看出, 加 Cr 的合金, 中层氧化皮中 Cr 的浓度比基体中 Cr 的浓度高一倍至数倍, 有利于形成较致密的, 附着力强的, 抗氧化和防腐蚀的 Cr₂O₃ 的氧化皮, 阻止氧的进一步扩散. X 射线衍射是在外层氧化皮和磨去外层的中层氧化皮上进行的, 几种合金的外层氧化皮主要是 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃. 除 GH909 合金外, 其余合金的中层氧化皮中均出现 Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 的峰值.

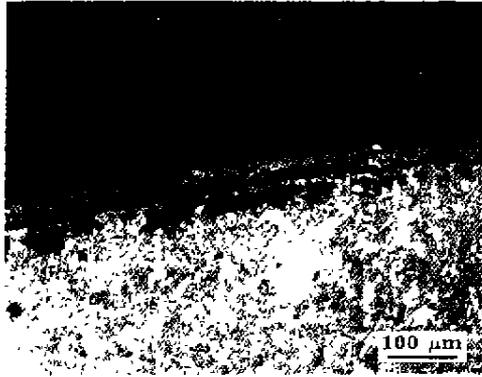


图 4 GH909 合金的氧化层形貌 (700 °C)

Fig.4 Morphology of oxidizing layer of GH909 at 700 °C

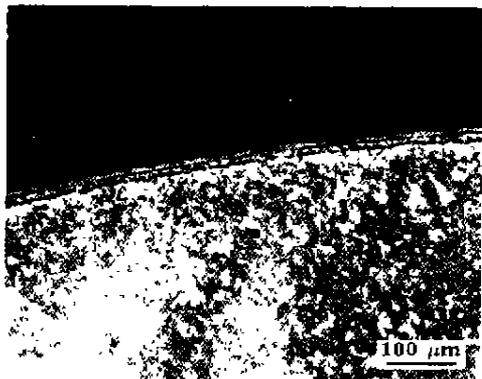


图 5 No.824 合金的氧化层形貌 (700 °C)

Fig.5 Morphology of oxidizing layer of No.824 alloy at 700 °C

为解决 GH909 合金抗氧化性能较差的问题, 加入 Cr 和稀土元素, Cr 对抗氧化性能贡献主要是因为形成较致

密的 Cr_2O_3 氧化层, 由于 Cr 的加入引起膨胀系数的升高, 为此, 根据 Invar(36Ni-Fe) 和 Super-Invar(31Ni-5Co-Fe) 之间的关系^[2], 提高 Co/(Co-Ni) 比例, 以抵消 Cr 对膨胀系数的不利影响, 从而获得抗氧化性和膨胀系数良好匹配的合金 (No.824), 微量稀土的加入对提高抗氧化性能起到了良好的作用^[3]。

一方面稀土元素本身的作用: 稀土元素原子较大, 在合金中固溶度低, 因此多沿晶界、相界分布, 有时以稀土化合物的形式存在, 如形成稀土氧化物、稀土硫化物、稀土硫化物等, 这抑制了杂质元素如 S, P, Sn 等向晶界的偏聚, 强化了晶界, 另外也阻止了氧在晶界的扩散, 晶界在氧化过程中为优先形核区域, 同时也是金属阳离子重要的短程扩散通道, 稀土原子或稀土化合物堵塞了通道, 使氧沿晶扩散困难, 尤其是在实验温度高或随时间延续时, 大的氧化物原子互相挤压, 扩散通道逐渐被堵塞, 氧化过程就主要由晶内扩散控制, 氧化速率与初期相比就降低了, 因此实验温度越高, Cr 和稀土的有益作用越明显。

另一方面是稀土元素对 Cr_2O_3 氧化层的影响: 稀土改善了 Cr_2O_3 层粘附性和通过抑制 Cr_2O_3 层的“衰退”而减小恒温氧化速率, 增强了 Cr_2O_3 层抵抗应力破坏的能力, 稀土对 Cr_2O_3 层的形成和生长过程也有有利作用, 稀土提高 Cr_2O_3 的热力学稳定性, 通过稀土自身的氧化和内氧化降低合金中氧的浓度, 在氧化初期, 此作用使 Cr_2O_3 内氧化物在膜-合金界面集聚, 加快 Cr_2O_3 膜的形成, 联合加 Cr 和稀土的 No.854 合金比只加 Cr 的 No.754 合金氧化层中 Cr 的浓度更高可说明这一点, 在氧化中期, 稀土内氧化物在界面集聚, 或稀土使 Si 的内氧化物在界面集聚, 减慢了 Cr_2O_3 层的成长, 抑制了 Cr_2O_3 层的“衰退”, 稀土和 Si 的内氧化物的“钉扎”和“空位陷阱”作用可大大改善

表 2 低膨胀高温合金氧化皮成分

Table 2 The composition of oxidation layer of low-expansion superalloys

Heat	Element	(mass fraction, %)						
		Si*	Nb	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
GH909	Base	0.24	1.30	1.41	-	44.32	16.51	36.11
	Middle-layer of oxidation	0.16	1.45	1.44	-	56.76	14.23	25.78
No.822	Base	0.16	2.21	1.58	2.36	42.28	14.94	36.46
	Middle-layer of oxidation	0.25	2.87	2.84	4.86	18.07	14.75	55.92
No.824	Base	0.10	2.49	1.74	2.23	40.76	24.44	28.26
	Middle-layer of oxidation	0.78	9.58	6.13	9.67	21.14	20.66	32.06
No.852	Base	0.26	2.69	1.97	4.76	37.70	15.38	37.26
	Middle-layer of oxidation	0.93	5.49	3.88	14.05	49.69	13.77	12.20
No.854	Base	0.22	2.69	1.62	4.70	38.35	24.27	28.16
	Middle-layer of oxidation	0.49	4.52	2.44	15.69	52.32	17.42	7.12
No.754	Base	0.23	3.17	1.42	4.58	36.65	24.33	29.63
	Middle-layer of oxidation	0.16	6.08	1.69	9.85	47.92	20.99	13.01

* The data of Si is not very accurate due to very low level.

Cr₂O₃ 层的粘附性。

这些都有效地抑制了氧沿晶界的扩散,提高了合金的抗氧化性。

3 结论

(1) 加 Cr 和稀土 Y, La 较明显地提高了合金的抗氧化性能, 但加 Cr 较多时也同时提高了合金的线膨胀系数, 增加 Co/(Co+Ni) 比例可有效减小膨胀系数, 由此可获得抗氧化性和膨胀系数良好匹配的合金

(2) GH909 合金氧化皮组成为 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃, 含 Cr 和稀土的合金氧化皮主要成分还有 Cr₂O₃ 等。

(3) Cr 和稀土的加入促进了 Cr₂O₃ 氧化皮的生成, 并

增加了氧化皮在基体上的附着性, 有效地阻止了氧沿晶界的扩散

参考文献

- [1] Smith J S, Heck K A. In: Kissinger R D ed, *Superalloys*, Pennsylvania TMS, 1996: 91
- [2] Sato K, Ohno T. In: Antolovich S D ed, *Superalloys*, Pennsylvania TMS, 1992: 247
- [3] Yu Z S, Zhang L F, Sheng D, Chen J Z. *The Application of Rare Earth in Iron and Steel*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1987: 251, 309
(余宗森, 张联芳, 盛 达, 陈继宗. 稀土在钢铁中的应用. 北京冶金工业出版社, 1987: 251, 309)