

B 对一种高 Al+Ti 镍基高温合金氧化行为的影响

赵广迪¹, 臧喜民¹, 李万明¹, 薛超超²

(1. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 采用真空感应炉制备不同 B 含量的 U720Li 合金铸锭并对其进行均匀化处理, 研究了 B 对均匀化态 U720Li 合金 1100 °C 恒温氧化行为的影响。结果表明, 经高温均匀化处理后, 不同 B 含量合金基体中的 B 均发生了严重损耗, 表明在 1100 °C 以上空气中热暴露时 B 会向氧化皮中迅速扩散; 增加 B 含量降低了合金的氧化速率, 减小了氧化膜附近基体中孔洞的体积分数及 γ' 分解区的厚度; 高 B 和低 B 合金的氧化膜均分为 3 层: 最外层主要由疏松的 (Ni/Co)O、TiO₂ 和复杂尖晶石化合物构成, 中间层主要为 Cr₂O₃, 最内层是不连续的 Al₂O₃+TiO₂ 层。B 提高均匀化态 U720Li 合金抗氧化性的主要原因是, 增加 B 含量显著增加了 Cr₂O₃ 层的厚度并改善其连续性, 使其具有更强的保护性。

关键词: 镍基高温合金; 氧化行为; 硼

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2109-09

镍基变形高温合金以其优异的高温强度, 抗高温蠕变和疲劳等性能, 广泛用作航空发动机涡轮盘材料^[1,2]。近些年来, 随着航空发动机的推重比的不断增大, 涡轮盘的使用温度不断提高, 要求镍基变形高温合金具有更加优异的高温力学性能。为此合金中强化相 γ' 形成元素 Al、Ti 的含量不断提高^[2]。但大量 Al 和 Ti 的添加使其凝固偏析程度显著增加^[3-5], 为了改善开坯塑性和最终锻件的组织均匀性, 在锻造开坯前必需对铸锭进行长时间的高温均匀化处理^[3]。众所周知, 镍基变形高温合金的均匀化处理一般在 1100 °C 以上进行。然而, 在 1100 °C 以上空气中长时间热暴露后铸锭会严重氧化^[6], 产生很厚的氧化皮, 造成金属损失。另外, 在热暴露过程中 Al 会从 γ' 中向材料表面扩散形成氧化物^[7]。一旦 Al 从 γ' 中扩散出来, γ' 的稳定性就会明显降低, 形成由 100% γ 基体构成的 γ' 分解区。鉴于在 100 °C 以上, γ' 对合金起主要强化作用^[2], γ' 分解区的存在必然使合金表层变软, 在高温下容易发生损坏^[8], 可能对合金的热加工造成不利影响。因此, 迫切需要解决这类高 Al+Ti 镍基变形高温合金在均匀化处理过程中发生严重氧化的问题。

众所周知, 镍基高温合金中通常会添加微量 B。因为 B 可以强化晶界, 进而提高合金的高温蠕变寿命、持久强度和拉伸塑性^[9-12]。B 的晶界强化机制主要包括:

(1) 提高晶界结合力^[12,13]; (2) 阻碍晶界扩散^[12]; (3) 改变细小 γ' 或碳化物形貌^[12,14]; (4) 减轻 S 等晶界杂质的有害作用^[15]。近些年, Klein 等^[16,17]发现, 添加 B 还会显著改善一种钴基高温合金 800~900 °C 的抗氧化性。同样, 添加 B 也很可能影响镍基变形高温合金在均匀化处理时的氧化行为, 但目前鲜有相关报道^[18,19]。

U720Li 是一种典型的高 Al+Ti 镍基变形高温合金 (Al+Ti 含量 $\approx$ 7.5%, 质量分数), 具有优异的抗高温蠕变和抗疲劳裂纹扩展等性能, 广泛用作航空发动机涡轮盘材料, 长期使用温度高达 650~730 °C^[20-22]。已有研究表明, 添加 B 能够促进镍基高温合金的凝固偏析, 显著增大枝晶间 ($\gamma+\gamma'$) 共晶的体积分数^[5,13,23], 而镍基高温合金枝晶间和枝晶干处的高温氧化行为有所不同^[24,25]。为了排除凝固偏析程度的改变对高温氧化行为的影响, 更清晰地理解 B 的作用机理, 本实验对添加不同 B 含量的 U720Li 铸锭进行了充分的均匀化处理, 研究了 B 对均匀化态合金 1100 °C 恒温氧化行为的影响。研究结果可为高 Al+Ti 镍基高温合金抗氧化性的改善和 B 在这类合金中的添加原则提供参考。

1 实 验

利用真空感应炉 (VIM) 熔炼 22 kg 的 U720Li 母合金铸锭, 其化学成分如表 1 所示。然后, 将母合金

收稿日期: 2019-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (U1560203)

作者简介: 赵广迪, 男, 1989 年生, 博士, 讲师, 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051, 电话: 0412-5929529, E-mail: gdzhao12s@alum.imr.ac.cn

铸锭切段,在 VIM 中重熔成 3 个 4.5 kg 的铸锭。其中一炉重熔后直接浇铸,另 2 炉在浇铸前分别添加了不同量的 Ni-B 中间合金。3 个铸锭的精炼时间均为 5 min,浇铸温度均约为 1420 °C。分别在距离 3 个铸锭底部约 30 mm 的位置取屑,利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定其 B 含量分别为 0.011% (低 B 合金)、0.032% (中 B 合金)和 0.048% (高 B 合金)。其中低 B 合金即标准 U720Li 合金。

利用线切割在 3 个铸锭的 1/2 半径处分别切取多个 $\Phi 15\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的试样,将试样表面打磨光亮后放在箱式电阻炉中进行 1100 °C/45 h+1200 °C/55 h 的均匀化处理(空气气氛)并随炉冷却至室温。将未经均匀化处理和经均匀化处理的低 B 和高 B 试样研磨抛光后进行电解腐蚀,腐蚀剂为 13 mL H_3PO_4 +42 mL HNO_3 +43 mL H_2SO_4 ,电压为 6 V,时间为 6~10 s。用金相显微镜(OM)和 JEOL 6340 场发射扫描电镜(SEM)观察试样的组织形貌。将均匀化态试样表面的氧化皮用 150# 砂纸打磨干净后,将试样制成屑状,利用 ICP-AES 测定试样基体中的 B 质量分数分别为小于 0.003% (低 B 合金),0.004% (中 B 合金)和 0.006% (高 B 合金)。

鉴于均匀化态低 B 和中 B 试样基体中的 B 含量十分接近,本实验选择了 B 含量相差较大的低 B 和高 B 试样为研究对象进行了恒温氧化实验。利用线切割在已经完全去除氧化皮的均匀化态试样内部切取尺寸约为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的小试样。将这些小试样的所有面研磨抛光,用千分尺测量其实际尺寸后用无水乙醇超声波清洗并烘干,在电子分析天平(感量为 0.1 mg)上称重后待用。将小试样置于预烧至恒重的 Al_2O_3 坩埚中,使之与坩埚壁保持点或者线接触。1100 °C 恒温氧化实验在箱式电阻炉内进行(空气气氛),采用不连续称重法进行氧化动力学测定。分别在氧化 5, 20, 40, 60, 80 和 100 h 后取出坩埚(取出坩埚后迅速加盖,避免冷却期间氧化物剥落飞出),冷却至室温后在电子分析天平上称重,实验值为 2 个试样的平均值。

利用 X 射线衍射仪(XRD)检测氧化试样的氧化物相结构。将氧化试样用上述方法研磨抛光后进行电解腐蚀,用 SEM 观察氧化膜截面形貌及氧化膜附近基体组织。利用 Shimadzu EPMA-1610 型电子探针分析氧化膜横截面及其附近基体中的元素分布并用 SEM

配备的能谱仪(EDX)分析各氧化层的成分。

利用 Nano Measure 1.2 软件测量低 B 和高 B 氧化试样中 γ' 分解区的厚度。用 Image-Pro Plus 6.0 图像分析软件测量 2 种 B 含量氧化试样中距离氧化膜/基体界面 250 μm 范围内的孔洞的体积分数。为了获得准确可靠的测量结果,每个试样采用 5 张 1000 $\times$ 的 SEM 照片进行统计分析。

2 实验结果

2.1 铸态和均匀化态组织

图 1 为低 B 和高 B 合金的铸态组织。在 OM 下观察可以看出,黑色区域为枝晶干,白亮区域为枝晶间,枝晶间析出了葵花状($\gamma+\gamma'$)共晶。增加 B 含量显著促进了粗大($\gamma+\gamma'$)共晶形成(如图 1a 和 1c)。在 SEM 下可以看出,在低 B 合金枝晶间($\gamma+\gamma'$)共晶前沿析出了少量块状硼化物,而在高 B 合金($\gamma+\gamma'$)共晶前沿析出了大量硼化物共晶。另外,增加 B 含量抑制了富 Zr 相和 η 相的形成。关于 B 对 U720Li 合金凝固行为和铸态组织的影响机理,前期已进行了较多研究^[5],本文不再赘述。

图 2 展示了 2 种 B 含量合金的均匀化态组织。在 OM 下可见,经均匀化处理后枝晶间($\gamma+\gamma'$)共晶和硼化物等析出相均已完全溶解,枝晶形貌完全消失,只存在粗大的等轴晶(图 2a 和 2c)。在高分辨 SEM 下可见,2 种合金的晶内均析出了大量尺寸为 1.3~2.1 μm 的树枝状 γ' 相,晶界处均析出了连续分布的条状 γ' 颗粒(图 2b 和 2d)。显然, B 对 γ' 相的形貌尺寸没有明显影响。众所周知, B 在镍基高温合金 γ 基体和 γ' 中的溶解度很低,在热处理过程中 B 容易向晶界或者其他缺陷处偏聚^[9,13]。然而,即使进行了大量 SEM 观察,在 2 种合金的晶界处均未找到硼化物。为了探索 B 的存在形式,利用 ICP-AES 分析了 3 种均匀化态试样基体中的 B 含量分别为小于 0.003%, 0.004% 和 0.006%。显然,经均匀化处理后合金基体中的 B 发生了明显损耗,其中均匀化态中 B 和高 B 试样中 B 含量约降至相应铸态试样的 1/8。这直接反映出在 1100~1200 °C 空气中长时间热暴露后, B 向氧化膜中发生了大量扩散。Jalowicka 等^[26]在普通铸造镍基高温合金 Rene 80 中也得到了类似结果。在这种情况下,均匀化态试样中的少量 B 可能以纳米级硼化物的形式分布在晶界处^[27, 28],也可能以固溶的形式偏聚在晶界处^[29,30]。B 在均匀化态合金中的存在形式还需要进一步展开深入研究。

2.2 氧化动力学

图 3 为均匀化态低 B 和高 B 合金在 1100 °C 的恒温氧化动力学曲线。镍基高温合金的氧化动力学可以通过计算速率方程($\Delta m/A$)= Kt^n+C 中的 n 值来分析^[31,32]。

表 1 U720Li 母合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of U720Li alloy (wt%)

Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Zr	C	B	Ni
15.66	14.99	1.24	3.09	2.42	5.06	0.031	0.01	0.011	Bal.

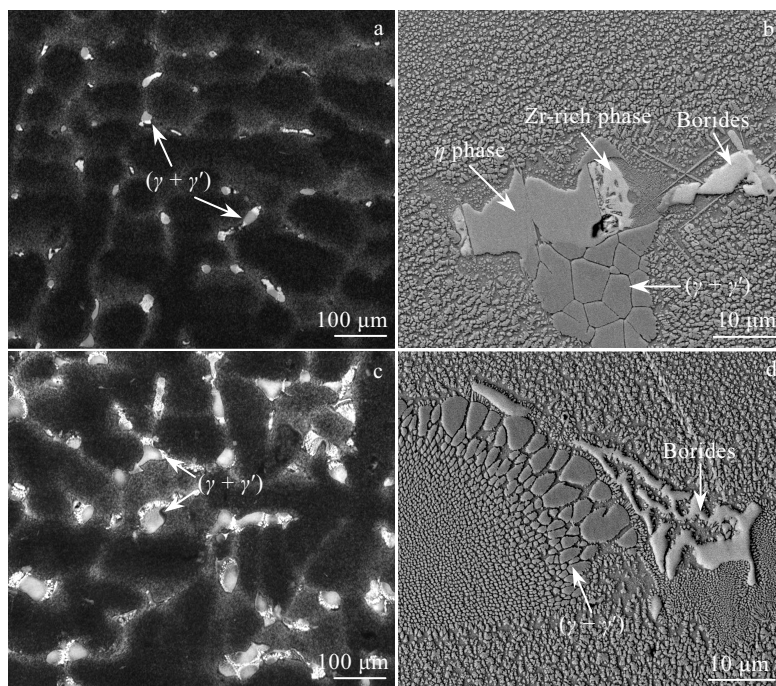


图 1 低 B 和高 B 合金的铸态组织

Fig.1 OM (a, c) and SEM (b, d) images of as-cast microstructures of the low B (a, b) and high B (c, d) alloys

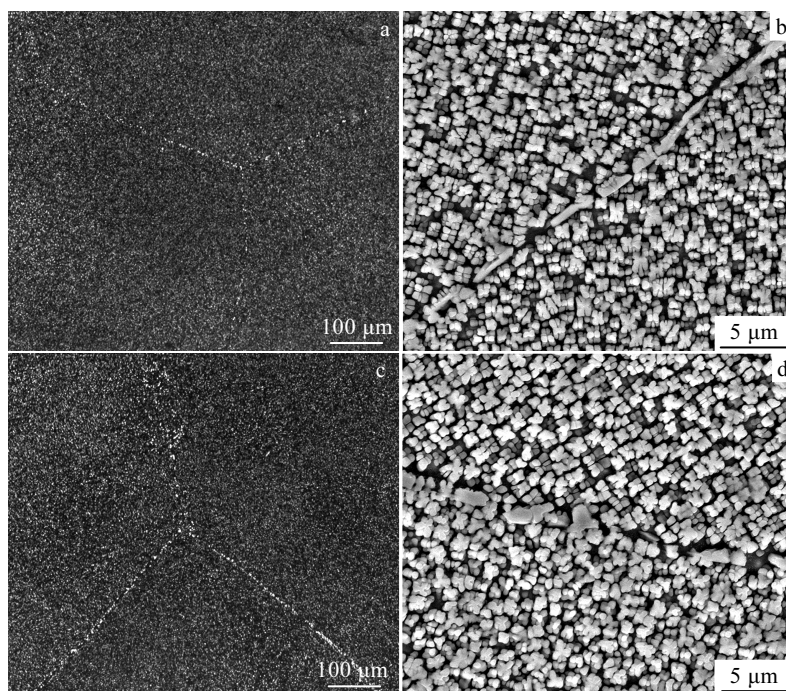


图 2 低 B 和高 B 合金的均匀化态组织

Fig.2 OM (a, c) and SEM (b, d) images of as-homogenized microstructures of the low B (a, b) and high B (c, d) alloys

其中, Δm 为试样的增重量, A 为相应试样的总表面积, t 为氧化时间, K 为氧化速率常数, C 为常数。表 2 列出了 2 种 B 含量合金的 n 、 K 和 C 值。可见当氧化时

间为 0~60 h 时, 2 种合金的氧化动力学规律大致呈立方规律, 低 B 和高 B 合金的 n 值分别为 0.362 和 0.339。而当氧化时间超过 60 h 时, 2 种合金的氧化曲线均大

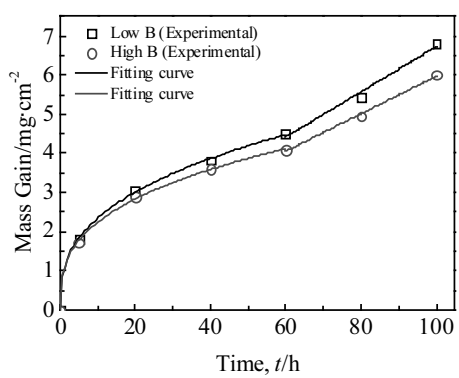


图 3 均匀化态低 B 和高 B 合金在 1100 °C 空气中的恒温氧化动力学曲线

Fig.3 Isothermal oxidation kinetics curves of the as-homogenized low B and high B alloys at 1100 °C in air

表 2 均匀化态低 B 和高 B 合金在 1100 °C 氧化时的 n 、 K 和 C 值

Table 2 n , K and C values for oxidation of the as-homogenized low B and high B alloys at 1100 °C

Alloy	Exposure time/h	n	K	C
Low B	0~60	0.362	1.019	-0.002
	60~100	1	0.058	0.949
High B	0~60	0.339	1.029	-0.006
	60~100	1	0.048	1.171

致呈直线规律。显然，2 种均匀化态合金的氧化过程相似，但增加 B 含量降低了合金的氧化速率。

2.3 氧化产物的 XRD 分析

均匀化态低 B 和高 B 合金经 1100 °C 氧化 100 h 后，分别对试样表面和剥落的氧化物进行了 XRD 分析。表 3 列出了这些氧化试样的氧化产物，并依照衍

射峰强度由强至若依次排序。可以看出，2 种 B 含量试样的氧化产物种类基本相同。剥落的氧化物主要为复杂尖晶石化合物、(Ni/Co)O 和 TiO₂。残留在试样表面的氧化物主要为 Cr₂O₃、TiO₂、尖晶石化合物、少量 (Ni,Co)O 和 α -Al₂O₃。值得一提的是，在 2 种氧化试样中均未检测到 B 的氧化物，这可能是由于均匀化态试样中的 B 含量过低。

2.4 氧化膜形貌及其附近基体组织

图 4 展示了均匀化态低 B 和高 B 合金经 1100 °C 氧化 100 h 后氧化膜的截面形貌及其附近基体组织。可见 2 种合金的表面均形成了较厚的氧化膜（可达 25 μ m），并且氧化膜均发生了剥落。低 B 合金氧化膜的剥落十分严重，某些区域已经暴露氧化物内层，氧化膜的厚度极不均匀。而高 B 合金氧化膜的剥落程度较低，氧化膜更加规则平整、厚度更加均匀，没有暴露出氧化物内层。此外，在距离 2 种合金氧化膜/基体界面约 250 μ m 以内的基体中均形成了明显的孔洞，而高 B 合金中孔洞的体积分数明显更小（图 5）。2 种合金的基体组织由内至外清晰地分为 3 个区域，分别标记为区域 A、区域 B 和区域 C。图 6 展示了低 B 和高 B

表 3 均匀化态低 B 和高 B 合金在 1100 °C 氧化 100 h 后氧化产物的 XRD 分析结果

Table 3 Oxides identified by X-ray diffraction of as-homogenized low B and high B alloys after oxidation at 1100 °C for 100 h

Alloy	Spalling oxides	Surface oxides
Low B	Complex spinel	Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , complex spinel
	((Ni/Co)Cr ₂ O ₄ , NiTiO ₃), (Ni/Co)O, TiO ₂	((Ni/Co)Cr ₂ O ₄ , NiTiO ₃), (Ni/Co)O, α -Al ₂ O ₃
High B	Complex spinel	Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , complex spinel
	((Ni/Co)Cr ₂ O ₄ , NiTiO ₃), (Ni/Co)O, TiO ₂	((Ni/Co)Cr ₂ O ₄ , NiTiO ₃), (Ni/Co)O, α -Al ₂ O ₃

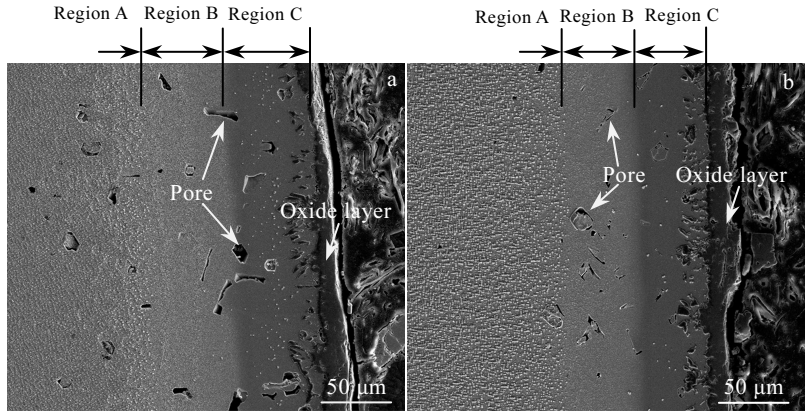


图 4 均匀化态低 B 和高 B 合金经 1100 °C 氧化 100 h 后的截面形貌

Fig.4 SEM images of cross-sectional of the as-homogenized low B (a) and high B (b) alloys after oxidation at 1100 °C for 100 h

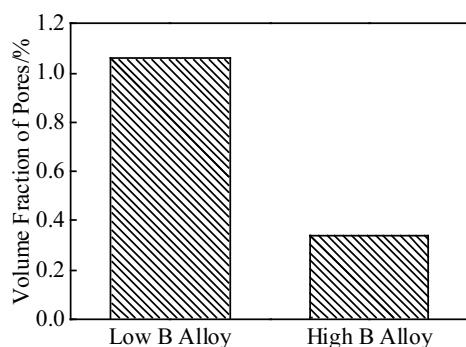


图5 2种合金氧化膜附近孔洞的体积分数

Fig.5 Volume fractions of the pores near the oxide films for low and high B alloy

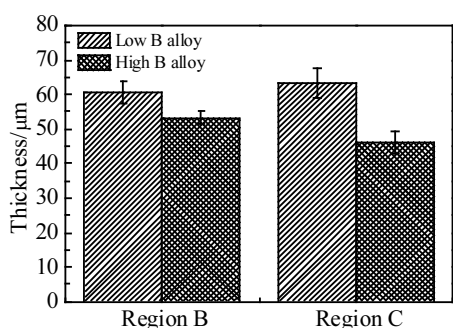


图6 2种合金区域B和区域C的厚度

Fig.6 Thicknesses of region B and region C for low and high B alloy

合金中区域B和区域C的厚度。显然,提高B含量减小了这2个区域的厚度。

在高分辨SEM下观察可见区域A中存在一些近似球状的尺寸为0.9~1.35 μm的粗大 γ' 颗粒,并且在这些粗大 γ' 之间的基体中还存在大量球状纳米级 γ' (图7a和7b)。根据文献[33],这些粗大 γ' 应为1100℃恒温保温过程中未溶解的一次 γ' ,而细小的纳米级 γ' 为氧化实验结束后的空冷过程中析出的二次 γ' ;区域B中没有粗大一次 γ' ,只存在大量细小纳米级 γ' 颗粒,并且B含量对该区域 γ' 的形貌尺寸没有明显影响(图7c和7d)。根据Furrer等的研究结果^[34],这些细小 γ' 应是在冷却过程中析出的;在较低倍下观察不到区域C中有任何析出相,而在更高倍下(160000×)可以看出该区域中似乎析出了比区域B中更加细小的 γ' (图7e和7f)。可见在1100℃恒温氧化过程中合金表层的一次 γ' 发生了严重分解并且区域B+C即为 γ' 分解区。显然,增加B含量明显减小了该 γ' 分解区的厚度。

2.5 氧化膜附近的元素分布

利用EPMA面扫分析了均匀化态低B和高B合金经1100℃氧化100h后氧化膜附近的元素分布,结果如图8所示。在背散射(BSE)下可清晰地看出,2种B含量合金的氧化膜可分为3层。利用EDX分析了高B合金各氧化层的成分,结果如表4所示。结合XRD、EPMA和EDX分析结果可判断出,最外层主要由疏松的(Ni/Co)O、TiO₂和富Ni、Co、Cr、Ti的复

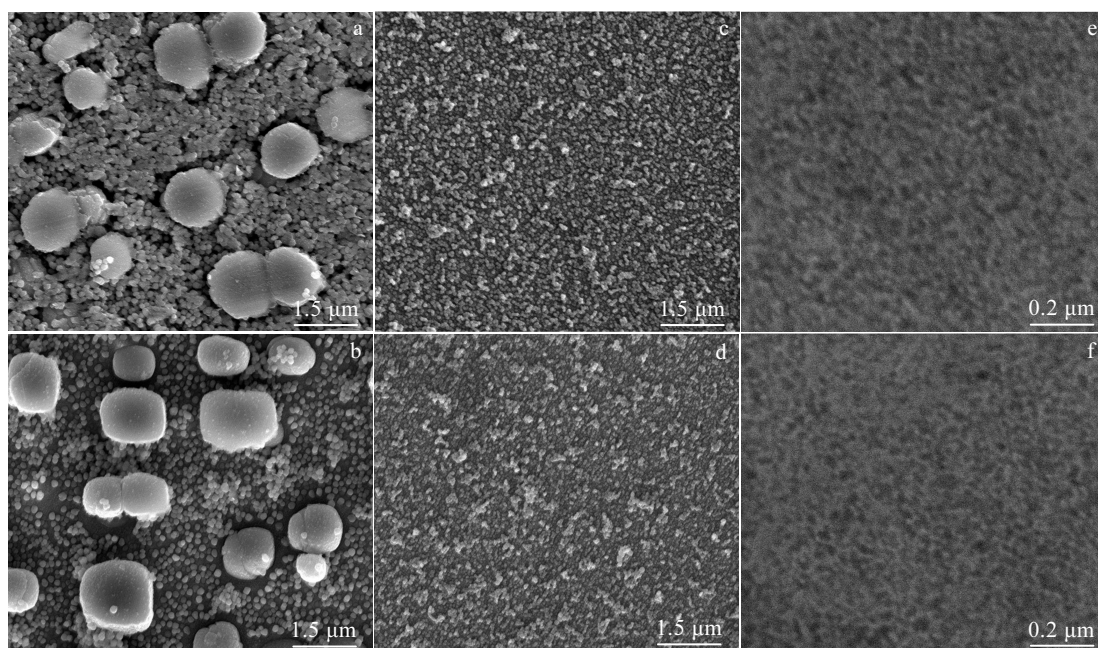


图7 2种合金基体中3个区域的组织形貌

Fig.7 Microstructures of region A (a, b), region B (c, d) and region C (e, f) for low B alloy (a, c, e) and high B alloy (b, d, f)

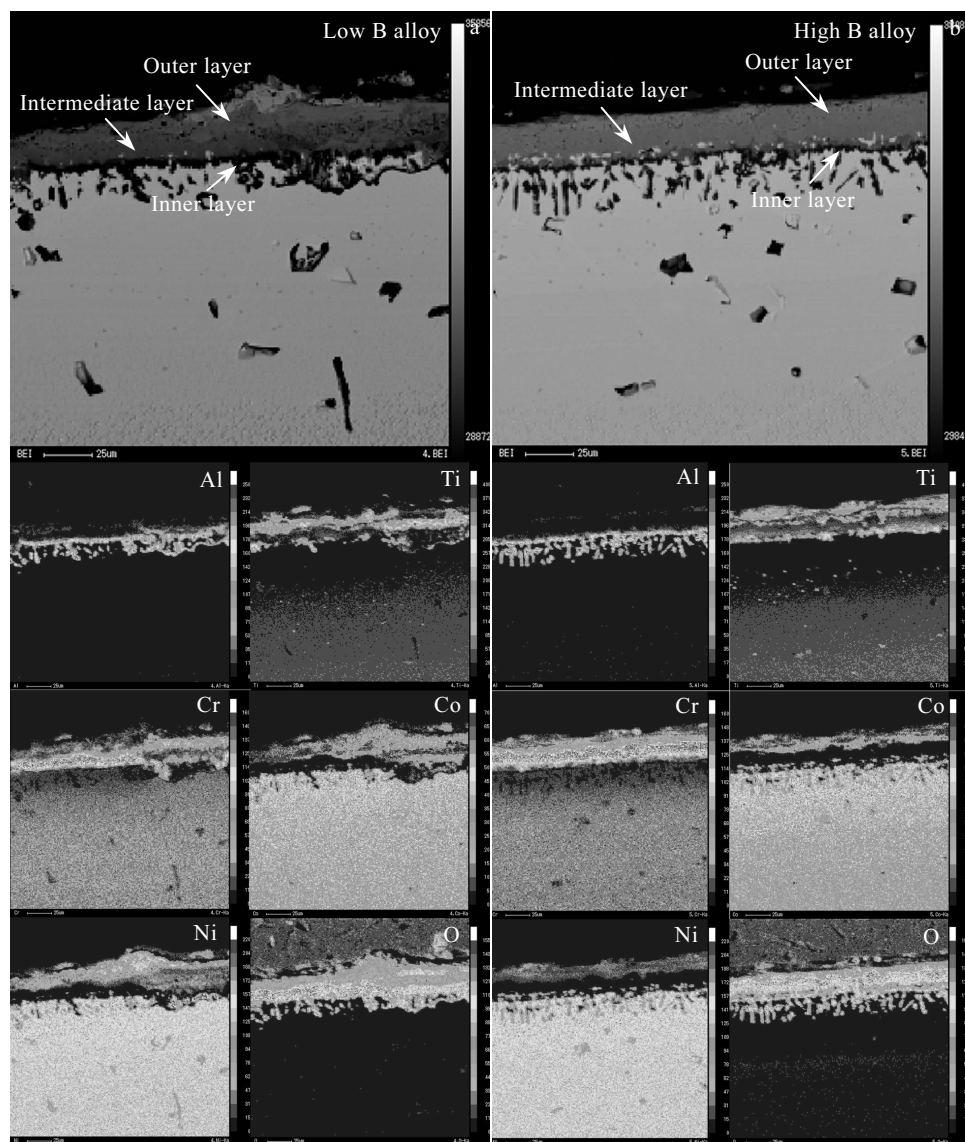


图 8 均匀化态低 B 和高 B 合金在 1100 °C 氧化 100 h 后氧化膜附近的元素分布

Fig.8 Element distribution maps of the scale formed on the as-homogenized low B (a) and high B (b) alloys after oxidation at 1100 °C for 100 h

表 4 均匀化态高 B 合金在 1100 °C 氧化 100 h 后各氧化层的成分

Table 4 Composition of the oxide layers in the as-homogenized high B alloy after oxidation at 1100 °C for 100 h (EDX results, at%)

Oxide layers	O	Al	Ti	Cr	Ni	Co	Mo
Outer	59.12	3.28	9.33	12.51	8.33	7.28	0.14
Intermediate	61.20	3.80	1.92	33.08	-	-	-
Inner (root-like particles)	58.76	41.24	-	-	-	-	-

杂尖晶石化合物构成。在其下方形成了较致密的 Cr_2O_3 中间层，并且该层还含少量 TiO_2 和 Al_2O_3 。在 Cr_2O_3

层/基体界面处以及基体内部形成了由树根状 Al_2O_3 和少量 TiO_2 颗粒构成的不连续内氧化层。Jiang 等^[6]在镍基高温合金 Inconel 740H 中也发现了类似氧化层结构。值得注意的是，低 B 合金的氧化膜更加疏松，其 Cr_2O_3 中间层并不连续，某些区域的 Cr_2O_3 被疏松的 TiO_2 所取代；而高 B 合金的氧化膜更加致密，氧化层结构更加规整， Cr_2O_3 层明显更厚且连续性更好。

从图 8 中还可以清晰地看出，2 种合金氧化膜附近基体中的元素分布规律相似。Al 发生了严重贫化，Ti 的浓度从基体内部向表面不断降低并在氧化膜附近明显贫化，基体表面 Cr 的浓度相对基体内部明显降低。另外，高 B 合金中 Ti 的贫化程度相对较低。

3 讨论

3.1 U720Li合金的氧化过程

根据稳态氧化膜的形貌特征, Ni-Cr-Al 和 Co-Cr-Al 三元系合金具有3种不同的氧化机制^[7,35]: 机制I的特征为外层(Ni/Co)O+内层 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃; 机制II的特征是外层 Cr₂O₃+内层 Al₂O₃; 机制III的特征是单一连续的 Al₂O₃ 外层。

多种其他元素的添加使镍基高温合金的氧化行为比 Ni-Cr-Al 三元系合金复杂得多。在 1100 °C 初始氧化阶段, 合金表面会很快形成 NiO、Cr₂O₃ 和 TiO₂ 等简单氧化物^[31, 36], 并且 NiO 的生长速度比其他氧化物更快^[32]。显然, 氧化初期的氧化速率很快, 并且该阶段的氧化动力学受 NiO 的生长控制。同时, 这些新生的简单氧化物之间会通过一系列固相反应生成 (Ni/Co)Cr₂O₄ 和 NiTiO₃ 等复杂尖晶石化合物^[32, 37]。随着氧化时间的延长, 会有更多的 NiO 发生反应生成尖晶石相。当形成连续的尖晶石层之后, 氧化层/基体界面处的氧活度可能降低, 促使选择性氧化的发生^[36]。由于合金中的 Cr 含量相对较高, Al 和 Ti 的含量较低, 在尖晶石氧化物层下方会迅速形成致密的 Cr₂O₃ 层^[24], 而在合金基体中形成了由 Al₂O₃ 和 TiO₂ 组成的不连续内氧化层(图8)。另外, 由于在相同条件下 Ti⁴⁺ 的扩散速度比 Cr³⁺ 快, Ti 的氧化物(TiO₂) 会经过 Cr₂O₃ 层转移到氧化膜的外层, 导致内氧化层中 TiO₂ 较少并使外氧化层变得更加疏松^[38]。显然, 该阶段的氧化动力学主要受离子在致密 Cr₂O₃ 层中的扩散控制, 并且保护性 Cr₂O₃ 层的形成必然会降低合金的氧化速率。这可能是 U720Li 合金在 0~60 h 的氧化速率逐渐降低(图3)的主要原因。然而, 在 1000 °C 以上高温下 Cr₂O₃ 会进一步氧化成挥发性的 CrO₃^[16, 39], 所以在 Cr₂O₃ 层生长的同时它也会不断减薄。随着时间的延长, 氧化膜附近基体中的 Cr 逐渐贫化(图8), 使 Cr 向合金表面的扩散量降低, 导致 Cr₂O₃ 层的生长得不到快速补充。显然, 当氧化时间延长到一定程度后, Cr₂O₃ 层的减薄速度将大于生长速度, 合金的氧化速率不再降低。这可能是 U720Li 合金在 60~100 h 的氧化动力学表现为直线规律(图3)的主要原因。这种氧化行为也反映出, U720Li 这类高 Al+Ti 镍基变形高温合金在均匀化处理过程中, 随着时间的延长, 氧化不断深入。

在高温热暴露过程中 Al、Ti、Cr 等元素从合金基体内部向表面的不断扩散, 使氧化膜附近基体中的空位增多, 并且随着空位数量的不断累积, 空位将在原始孔洞处聚集长大或者形成新的孔洞^[40, 41]。另外, 一

旦 Al 从 γ' 中扩散出去, γ' 相的稳定性将严重降低, 导致 γ' 向 γ 转变^[8, 42]。因此, U720Li 合金经 1100 °C 氧化 100 h 后, 在氧化膜附近的基体中形成了明显的孔洞和 γ' 分解区(图4)。

3.2 合金基体中 B 的损耗及 B 对氧化行为的影响

通常 B 发生氧化的标准生成自由能为 $\Delta G^0 = -1231757 + 213.6T$ (J/mol)^[43]。此外, B 在 fcc 晶格中具有很高的流动性, 据报道^[44] B 在镍基高温合金中的扩散系数为 $D_B = 2 \times 10^{-7} \exp(-0.91/kT)$, 其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为温度。不难推测在氧势梯度的驱动下, B 会从镍基高温合金基体中向表面迅速扩散。这是在均匀化处理过程中 B 向氧化皮中大量扩散并使合金基体中的 B 发生严重损耗的最可能原因。值得注意的是, 基体中 B 的损耗会弱化晶界, 进而恶化合金的热加工性能并降低其使用寿命^[9, 12, 18]。在控制 U720Li 这类高 Al+Ti 镍基高温合金的 B 含量时, 必需考虑经均匀化处理后其基体中 B 的损耗程度。

根据实验结果可以判断, 增加 B 含量改善合金抗氧化性的最可能原因是, 添加 B 增加了保护性 Cr₂O₃ 层的厚度并改善其连续性。众所周知, B 容易向高温合金的晶界处偏聚, 填充晶界空位, 减缓元素在晶界的扩散^[12, 45]。最近, Kontis 等^[18]通过原子探针(APT)观察到 B 还偏聚在镍基高温合金 STAL15-CC 中间层氧化物的晶界处。同样, B 也很可能偏聚在中间层 Cr₂O₃ 的晶界处, 减缓 O 的内扩散和 Cr 的外扩散, 进而阻碍 Cr₂O₃ 进一步氧化成挥发性的 CrO₃。B 的含量越高, 这种作用效果就越显著。在这种情况下, 增加 B 含量必然使 Cr₂O₃ 层长期维持较大的厚度和良好的连续性。Cr₂O₃ 层保护性的改善必然阻碍 O、Al、Ti、Cr 等元素通过该层的扩散, 进而降低氧化速率并减少孔洞以及 γ' 分解区的形成。裂纹很容易在孔洞处萌生^[40, 46], 孔洞的减少有利于改善合金均匀化处理后的开坯塑性。另外, γ' 分解区厚度减小也可能会对这类合金的工艺塑性产生一定的影响。

4 结论

1) 经 1100 °C/45 h+1200 °C/55 h 的均匀化处理后, U720Li 合金基体中的 B 含量约降低至原始铸锭中的 1/8, 表明在 1100 °C 以上空气中热暴露时 B 会向氧化皮中迅速扩散, 使基体中的 B 严重损耗。

2) 低 B 和高 B 合金在 1100 °C 的氧化动力学曲线前期(0~60 h)均遵从立方规律, 后期(60~100 h)均遵从直线规律。

3) 增加 B 含量降低了合金的氧化速率, 减小了氧化膜附近基体中孔洞的体积分数及 γ' 分解区的厚度。

4) 高 B 和低 B 合金的氧化膜均分为 3 层: 最外层主要由疏松的(Ni/Co)O、TiO₂ 和富 Ni、Co、Cr、Ti 的复杂尖晶石化合物构成; 中间层主要为 Cr₂O₃; 最内层是不连续的 Al₂O₃+少量 TiO₂ 层。高 B 合金的氧化膜更加致密, Cr₂O₃ 中间层明显更厚且更加连续完整。

参考文献 References

- [1] Sims Chester Thomas, Norman S Stoloff, William C Hagel. *Superalloys II* [M]. New York: Wiley, 1987: 97
- [2] Reed Roger C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008: 217
- [3] Chang Litao, Jin Hao, Sun Wenru. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 653: 266
- [4] Zhang J, Singer R. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(4): 1337
- [5] Zhao Guangdi, Yu Lianxu, Yang Guoliang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 686: 194
- [6] Jiang He, Dong Jianxin, Zhang Maicang *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2015, 84(1-2): 61
- [7] Giggins C S, Pettit F S. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1971, 118(11): 1782
- [8] Amaro Robert L, Antolovich Stephen D, Neu Ricard W *et al.* *Materials at High Temperatures*[J], 2016, 33(4-5): 476
- [9] Holt Richard Thomas, Wallace W. *International Metals Reviews* [J], 1976, 21(1): 1
- [10] Bradley E F. *Source Book on Materials for Elevated-Temperature Applications: A Comprehensive Collection of Outstanding Articles from the Periodical and Reference Literature*[M]. Materials Park, OH: American Society for Metals, 1979: 1
- [11] Sabol G, Stickler R. *Physica Status Solidi (b)*[J], 1969, 35(1): 11
- [12] Garosshen T J, Tillman T D, McCarthy G P. *Metallurgical Transactions A*[J], 1987, 18(1): 69
- [13] Yan B C, Zhang J, Lou L H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 474(1-2): 39
- [14] Burke M A, Gregg J J, Whitlow G A. *Scripta Metallurgica* [J], 1984, 18(1): 91
- [15] Franzoni U, Marchetti F, Sturlese S. *Scripta Metallurgica*[J], 1985, 19(4): 511
- [16] Klein L, Shen Y, Killian M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(9): 2713
- [17] Klein L, Bauer A, Neumeier S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(5): 2027
- [18] Kontis Paraskevas, Pedrazzini Stella, Gong Yilun *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2017, 127: 156
- [19] Birks N, Meier G H, Pettit F S. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 1
- [20] Keefe P W, Mancuso S O, Maurer G E. *Superalloys 1992*[C]. Warrendale: TMS, 1992: 487
- [21] Helm D, Roder O. *Superalloys 2000*[C]. Champion: TMS, 2000: 487
- [22] Sczerzenie F E, Maurer G E. *Superalloys 1984*[C]. Warrendale: TMS, 1984: 573
- [23] Hu Qin, Liu Lin, Zhao Xinbao *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(11): 3257
- [24] Huang L, Sun X, Guan H *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2006, 65(3-4): 207
- [25] Pieraggi B, Dabosi F. *Materials and Corrosion*[J], 1987, 38(10): 584
- [26] Jalowicka A, Nowak W, Young D *et al.* *Oxidation of Metals* [J], 2015, 83(3-4): 393
- [27] Zhang Huairuo, Ojo O A, Chaturvedi M C. *Scripta Materialia* [J], 2008, 58(3): 167
- [28] Kontis P, Yusof H M, Pedrazzini S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 103: 688
- [29] Tytko D, Choi P P, Klöwer J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60(4): 1731
- [30] Alam T, Felfer P J, Chaturvedi M *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(7): 2183
- [31] Li M, Sun X, Li J *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2003, 5 (5-6): 591
- [32] Wu Ying, Narita Toshio. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 202(1): 140
- [33] Jackson M P, Reed R C. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 259(1) 85
- [34] Furrer D U, Fecht H J. *Scripta Materialia*[J], 1999, 40(11): 1215
- [35] Wallwork G, Hed A. *Oxidation of Metals*[J], 1971, 3(2): 171
- [36] Huang L, Sun X, Guan H. *Oxidation of Metals*[J], 2005, 64(5-6): 303
- [37] Brumm M W, Grabke H J. *Corrosion Science*[J], 1992, 33(11): 1677
- [38] Cao Jiangdong, Zhang Junsong, Hua Yinqun *et al.* *Rare Metals*[J], 2017, 36(11): 878
- [39] Wallwork G, Hed A. *Oxidation of Metals*[J], 1971, 3(3): 229
- [40] Anton D L, Giamei A F. *Materials Science and Engineering* [J], 1985, 76: 173
- [41] Bokstein B S, Epishin A I, Link T *et al.* *Scripta Materialia*[J],

- 2007, 57(9): 801
- [42] Bensch M, Preußner J, Hüttner R *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(5): 1607
- [43] Knacke O, Kubaschewski O, Hesselmann K. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*[M]. Berlin: Springer, 1991: 12
- [44] Huang Xiao, Chaturvedi M C, Richards N L *et al. Acta Materialia*[J], 1997, 45(8): 3095
- [45] Chen Guosheng (陈国胜), Jin Xin(金鑫), Zhou Dianhua(周奠华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(6): 622
- [46] Meyer-Olbersleben F, Dorner W, Goldschmidt D *et al. Low Cycle Fatigue and Elasto-Plastic Behaviour of Materials-3* [M]. Berlin: Springer, 1992: 1

Effect of B on High Temperature Oxidation Behavior of a Nickel-base Superalloy with High Al and Ti Contents

Zhao Guangdi¹, Zang Ximin¹, Li Wanming¹, Xue Chaochao²

(1. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Three U720Li ingots with different B contents were produced by vacuum induction melting and afterwards they were fully homogenized. The effect of B on the isothermal oxidation behavior of as-homogenized U720Li alloy at 1100 °C was investigated by a discontinuous increasing weight method. After the homogenization treatment, extremely serious B depletion from the alloy matrix is found by ICP-AES, indicating that B could diffuse rapidly towards the oxide scale during high temperature air exposure (above 1100 °C). The B addition decreases the oxidation rate and reduces the volume fraction of pores and the thickness of γ' depleted layer. The scales formed on both low B and high B alloys consist of three layers: the loose outer layer is composed of (Ni/Co)O, TiO_2 and complex spinel, the compact intermediate layer is mainly Cr_2O_3 and discrete internal oxides are $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$. It is demonstrated that B improves the oxidation resistance mainly by promoting the formation of a more continuous and protective Cr_2O_3 intermediate layer.

Key words: nickel-base superalloy; oxidation; boron

Corresponding author: Zhao Guangdi, Ph. D., Lecturer, School of Material and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, P. R. China, Tel: 0086-412-5929529, E-mail: gdzhao12s@alum.imr.ac.cn