

GH3230 合金超温循环氧化行为研究

张亚玮^{1,2}, 沈 宇¹, 鞠 泉¹, 胥国华¹, 张 继²

(1. 北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081)

(2. 钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要: 试验测定了 GH3230 合金超温至 1200 °C 循环氧化动力学, 采用 SEM、XRD 和 EPMA 观察分析氧化行为及其对近表面层成分、组织的影响。结果表明, 1200 °C 循环热暴露使合金持续产生氧化失重, 失重速率由高变低再逐渐增加, 但 100 次超温产生的减薄量小于板材厚度波动的控制限度; 热暴露后表面残留氧化物主要是 Cr_2O_3 和 MnCr_2O_4 ; 碳氧化产生的气体形成的法向压力、氧化物生长应力的增大以及大温差冷却产生的热应力的叠加作用导致外层氧化膜的不断开裂、剥离。同时, 沿晶界发生明显内氧化, 但氧化脱碳形成的 Ni 基固溶体层远大于内氧化的深度, 可抑制内氧化物的致脆效应。

关键词: GH3230 合金; 1200 °C 循环热暴露; 氧化失重; 晶界内氧化

中图法分类号: TG172.82; TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3221-09

抗氧化性能是评估金属材料高温使役性能和寿命的重要依据^[1]。通常, 金属的抗氧化是依靠氧化产物形成致密覆盖膜来阻止氧化反应的继续进行^[2-3], 升高温度可使金属阳离子和氧阴离子通过氧化产物的扩散速率成指数增大^[4], 增加氧化膜生长应力; 同时, 较大的降温幅度产生更大的热应力, 2 种应力叠加会导致氧化膜的开裂、剥离^[5]。而氧化膜的剥落将使金属材料表面直接暴露于高温氧化气氛中, 加速表面氧化损伤, 并在材料内部产生显著的内氧化以及成分、组织变化^[6-7], 因而温度是决定高温合金材料抗氧化性能的关键因素。

航空发动机燃烧室内壁温度可达 1100 °C, 某些极端的飞行或试验工况下燃烧室还会出现短时超温现象^[8-9], 现用抗氧化性能优异的高温合金材料在多次超温热暴露过程中的氧化行为值得关注。近年, 金属材料已成为可重复使用航天器增加发射频率和提高可靠性的重要技术途径^[10-11], 以避免高温结构陶瓷材料的脱落、吸水和维修更换等难题, 而航天器高速进出大气层时会因剧烈摩擦产生热气流冲击, 使金属部件表面温度短时可达 1200 °C, 也对高温合金的超高温抗氧化性能提出了新的挑战。

GH3230 是一种抗氧化性能突出的 Ni-Cr 基高温合金^[12], 按中国航标 (HB 5258-2000) 在 1100 °C 仍为抗氧化级, 而且还具有良好的高温强度性能和长期

组织稳定性, 已大量应用于先进航空发动机的燃烧室部件^[13], 也是可重复使用航天器颇具潜力的候选材料。该合金一般在低于其抗氧化温度下长时使用, 其氧化行为的实验研究也多在该温度点及以下温度进行。研究表明, 其 1100 °C 下的氧化产物具有良好的保护性, 氧化增重量近似遵循抛物线规律^[14]; 而在 1093 °C 停留 30 min 后冷至室温的循环热暴露试验中发现, 循环超过 48 次后表面出现了明显的氧化层剥离现象^[15]。可见, 在长时使役中如遇多次超温到 1200 °C 或短时可重复使用中循环经历 1200 °C 高温, 该合金氧化层的剥离可能加剧^[5-6]。而尚未见对其超温氧化动力学以及材料内部的成分、组织变化特点开展相关研究的报导。

本工作研究 GH3230 合金超温至 1200 °C 循环热暴露的氧化行为和氧化动力学特点, 观察分析其表面氧化产物组成及氧化膜完整性的演化、沿晶界的内氧化以及相应的近表面层材料成分、组织变化规律, 作为评价该合金承受多次超温服役能力的依据和基础。

1 实 验

实验用 GH3230 合金化学成分如表 1 所示, 试样取自热轧板材, 1230 °C/1 h 标准固溶处理后平均晶粒度 5 级、组织组成为 Ni 基固溶体和富钨的 $M_6\text{C}$ 碳化物^[12,16]。

收稿日期: 2022-11-06

作者简介: 张亚玮, 女, 1981 年生, 博士生, 高级工程师, 北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081, 电话: 010-62182203, E-mail: yaweizhang@163.com

表 1 GH3230 合金热轧板材名义化学成分

Table 1 Chemical composition of GH3230 alloy (wt%)

Cr	W	Mo	Fe	Co	Mn	Si	Al	C	La	B	Ni
22	14	2	3	5	0.5	0.4	0.3	0.1	0.02	0.01	Bal.

氧化实验用试样尺寸为 30 mm×10 mm×1.5 mm, 经磨削和抛光后表面粗糙度 R_a 值为 0.63~1.25 μm 。试样在无水乙醇中超声波清洗 20 min 后吹干, 电子分析天平 (感量 0.1 mg) 称重并记录, 装入高温处理过的刚玉坩埚中。载有试样的坩埚置入到 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的箱式电阻炉中热暴露 60 min 后出炉, 空冷至室温停留 5 min 为 1 个循环, 进行 1~100 次循环氧化试验每隔 5 个循环周次称量氧化皮自然脱落后的试样质量, 试样单位面积失重量与循环次数对应得出氧化动力学曲线, 并对相同试样进行 100 h 静态氧化试验, 用于分析。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察多次循环氧化对试样表面和横截面组织形貌的影响, 采用 YB-T5320-2006 金属材料定量相分析标准以 X 射线衍射 (XRD) K 值法分析氧化表面的物相组成。电子探针 (EPMA) 定量分析氧化后试样中元素分布及相组成的变化, 分析原子序数较低的 O 元素时采用 15 kV 加速电压、50 nA 电子束流和最小束斑尺寸。

2 结果与讨论

2.1 超温循环热暴露的氧化动力学

试样称重结果表明, GH3230 合金在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 热暴露 1 h 冷却后质量略有增加, 单位面积平均增重 0.93 g/m^2 。从文献[14]的 1100 $^{\circ}\text{C}$ 静态氧化动力学曲线上读取 1 h 的增重量约为 4.5 g/m^2 , 而 1200 $^{\circ}\text{C}$ 氧化相同时间生成的氧化产物应该更多^[4], 较少的增重量说明 1200 $^{\circ}\text{C}$ 热暴露 1 h 就有氧化物剥离的现象。增加 1 次热暴露, 试样的称重结果即变为失重, 说明该合金氧化产物剥离所消耗的金属量已多于残留氧化物的增重量。之后, 继续增加热暴露的次数, 试样均表现为逐次增加的氧化失重, 即该合金 1200 $^{\circ}\text{C}$ 循环热暴露氧化行为的主要特征是氧化物的持续生成和外层氧化物的不断剥离。最终, 循环 100 次、累积 100 h 氧化的失重量达到 112 g/m^2 。试验测得的失重量即氧化物剥落所消耗的金属量, 则以失重量除以合金的比重 (8.9 g/cm^3) 即可计算出 1000 mm×1000 mm 板材的双边减薄量约为 0.0126 mm, 服役时板材一般单面承受高温, 则 GH3230 合金超温至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 达 100 次、累积 100 h 因氧化产生的板材减薄量仅为 0.0063 mm, 小于国标 GB/T 708-2006 规定的幅宽 \geq 1200 mm、厚度 0.80~1.00 mm 高精度板材 \pm 0.045 mm 的厚度允许偏差, 对服役中承载面积的影响

基本可以忽略。

对失重数据进行多项式拟合得到循环氧化失重动力学关系曲线 (图 1a), 对动力学曲线求导得到氧化失重速率曲线 (图 1b)。本研究试验中每次循环高温停留时间均为 1 h, 则累积热暴露小时数与循环的次数相同, 为更直观表征该合金多次循环氧化的特征, 以下均以循环次数为因变量。

综合图 1a 和 1b 曲线特征, 可见该合金的循环氧化失重动力学规律是失重速率先逐次减小、在 20~40 次之间达到最小值后再逐次增加。循环氧化初始失重量较小、失重速率较大, 但失重速率从最高的 -2.0 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 快速降至 -0.5 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, 在 20~40 次循环期间, 试样的氧化失重速率处于较低的水平, 对应的氧化动力学曲线区段较为平缓。一般氧化产物生成量与失重量同步增加, 因而这阶段的失重量也反映了循环热暴露初期氧化过程主要为反应控制, 氧化产物生成速率较大^[17]; 当氧化产物成膜或较多时氧化反应转为扩散控制^[18]。氧化层对金属离子和氧离子的传输有一定的阻碍作用^[2,3], 基体氧化减缓、失重速率也较低。循环超过 40 次, 氧化失重速率明显增加, 动力学曲线趋于变陡, 说明循环热暴露增加到一定次数, 氧化层的保护作用受到了某种形式的损害^[6]; 热暴露超过 80 次, 失重速率趋于平稳, 在 80~100 次保持在 -1.5 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 左右, 且其变化趋势预示循环超过 100 次、一定次数之内失重速率不会大幅度增加。

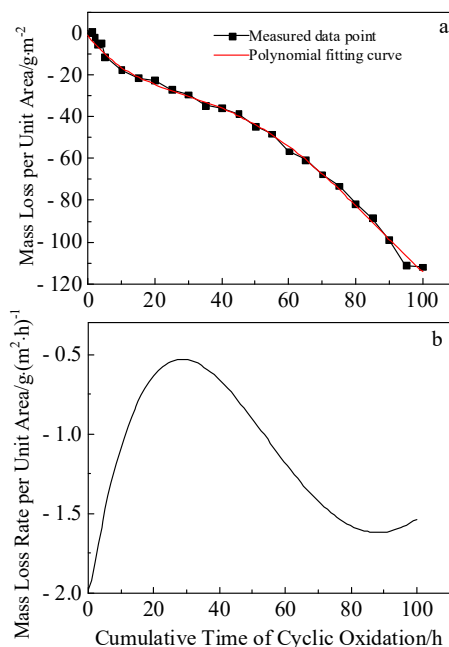


图 1 GH3230 合金 1200 $^{\circ}\text{C}$ 循环氧化失重动力学和氧化失重速率曲线

Fig.1 Oxidation kinetics (a) and mass loss rate per unit area (b) curves of GH3230 alloy

本研究在 1200 °C 进行了该合金 100 h 静态氧化对比试验,结果也是失重,失质量为 37 g/m²,约为循环热暴露失重量的 1/3。有研究表明,当氧化膜覆盖表面并达到一定厚度后,使其开裂、剥离的驱动力主要是氧化物生长形成的生长应力和循环冷却过程中产生的热应力^[5,19]。一般氧化膜的热膨胀系数比合金基体低很多,由于冷却过程中形成的热应力与降温幅度 ΔT 成正比^[20],则本研究由热暴露温度冷却下来在氧化膜产生的热应力更大,会加剧氧化物的开裂、剥离,因而产生的失重量远大于静态氧化。升高温度也会增加氧化物的生长应力,但增量大小还取决于氧化物与形成氧化物的金属之间的体积差^[4],需进一步观察测试氧化产物的组成后进行分析;同时,本研究氧化初期即有氧化物剥离现象,也需要根据其氧化反应的特点以及氧化膜的连续性、厚度等形貌特征进行解析。

2.2 超温循环热暴露形成的氧化产物及其剥离机制

将 GH3230 合金经不同次数热暴露试样表面的物相分析结果列于表 2 中,XRD 法测试 GH3230 合金热暴露试样表面的物相组成表明,1200 °C 热暴露 1 h 后表面有含 W 的氧化物,多次循环热暴露后有少量的 NiO 和 MnO₂,每次热暴露后都存在的氧化物是 Cr₂O₃ 和 MnCr₂O₄、以及合金基体(表 2)。本研究试样不断有氧化物剥离,使 XRD 探测深度包含了较多的合金基体,表面凹凸错落也可能会影响 XRD 分析的精确度,但给出的结果可以说明,1200 °C 热暴露过程中该合金试样表面生成的氧化物主要是 Cr₂O₃ 和 MnCr₂O₄,与相同合金 1100 °C 试验的氧化产物相同^[14,21-22]。考虑元素的选择性氧化既取决于其氧化倾向但也有一定的浓度要求^[23-24],而该合金中仅含有 0.5 (质量分数,%) 的 Mn 元素,在明显被选择性氧化的情况下,多次循环热暴露失重明显的试样表面仍附着有一定量的 MnCr₂O₄ 氧化物,可以认为这种导热和热膨胀系数及其各向异性较小的尖晶石结构氧化膜^[25]可抵抗超高温循环氧化的生长应力和热应力的作用而保存下来^[12,26-27]。因而,GH3230 合金 1200 °C 循环热暴露中剥离掉的氧化物应该主要是 Cr₂O₃,可根据其物理特性分析氧化层的开裂、剥离机制。

根据文献,氧化物 Cr₂O₃ 的摩尔体积与被氧化金属原子 Cr 的摩尔体积比 P_{BR} (Pilling-Bedworth ratio) 为 2.02,属于膨胀量较大的氧化产物,相同反应速度下可很快成膜覆盖合金表面、形成保护作用^[21,28-29]。另一方面,根据体积差 P_{BR} 与生长应变 ε 之间的关系:

$$\varepsilon = \sqrt[3]{P_{BR}} - 1 \quad (1)$$

生长应力 σ_G 的表达式为:

表 2 不同超温循环热暴露次数形成的氧化物类型及其含量的 XRD 分析

Table 2 Oxide types and their relative contents of GH3230 alloy after different overtemperature exposed cycles by XRD analysis (wt%)

Oxide type	Number of cycles					
	1	2	20	40	60	100
CrWO ₄	4	-	-	-	-	-
NiO	-	-	10	5	4	5
Cr ₂ O ₃	17	18	21	24	23	26
MnO ₂	-	-	1	1	1	1
MnCr ₂ O ₄	10	11	33	33	30	31
Substrate	69	71	42	37	42	37

$$\sigma_G = \varepsilon E_{ox} \quad (2)$$

式中, E_{ox} 为氧化物的杨氏模量, P_{BR} 值与 1 的差距越大,产生的生长应力越大,即相同反应速率下 Cr₂O₃ 的生长应力相对较大^[5,30]。

超温至 1200 °C 热暴露中金属阳离子、氧阴离子在氧化产物中的扩散速率成指数增加^[4,31],使该合金表面氧化反应的速率同比增大,Cr₂O₃ 连续成膜及增厚的速率均会远高于 1100 及 1093 °C 试验条件下的氧化物生长速率,相应地其生长应力及其增速均有较大的增量,热暴露试验中可以很快超过 Cr₂O₃ 氧化膜自身的结合强度,使合金外层氧化膜发生平面开裂、剥离。

因而,超温导致氧化物生长应力大幅度增加是 GH3230 合金持续、大量氧化失重的根本原因,而较大温差产生的热应力是进一步加速、加剧了一定次数热暴露且达到一定厚度的氧化膜的开裂和剥离。

针对 GH3230 合金循环氧化初始段即有氧化物剥离的测试结果,观察分析 1~2 次热暴露试样的表面。EDS 成分分析表明,呈现层状剥离残留的氧化物以及相对凹陷位置的氧化物含 70%~80%Cr 和 20%左右 O 元素,结合 XRD 物相分析结果(表 2),应为 Cr₂O₃;而凸起位置的氧化物,除含 Cr 和 O 外还有 15%~23% 的 Mn 元素,对照 XRD 分析结果可判定为 MnCr₂O₄ 或 MnCr₂O₄+Cr₂O₃ 的混合物。

这些氧化物是沿研磨留下的磨痕呈沟壑状分布,可以说明氧化层的深度不大、氧化膜尚未连续,但确有氧化物呈圆盘片状剥离的零散痕迹(图 2a);横截面上 O 元素的电子探针面扫描结果也显示,表面氧化膜很薄且未完全连续,且其上有剥离的氧化物粘附(图 2b)。通常氧化膜较薄、不连续时是可以通过塑性变形充分释放生长应力和热应力的^[6,15,18],因而 GH3230 合金 1200 °C 热暴露中应该有某种特殊的机制导致其表面某些部位的氧化物可在较薄状态被剥离。

高倍 SEM 观察发现,在 1~2 次热暴露试样表面

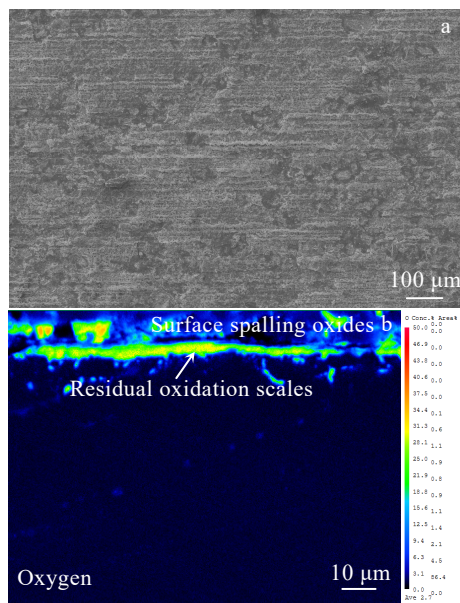


图 2 超温热暴露 1 次试样表面氧化物形貌和截面上 O 元素 EPMA 面扫描

Fig.2 SEM morphology of the surfaces oxides (a) and EPMA mapping of O element on cross sectional of specimens overtemperature-exposed for 1 cycle (b)

氧化物剥离留下的平滑表面上有许多圆形微孔 (图 3a 和 3b); 在凸起的氧化物盘片的边缘有沿周向扩展的环形裂纹, 且主裂纹上有多处呈人字形分叉、沿径向向外扩展的二次裂纹 (图 3b)。可见, 这些裂纹的进一步发展即会导致氧化物的剥离。凸起氧化物盘片上主裂纹和二次裂纹的形状和扩展方向表明, 1200 °C 热暴露中的氧化反应使其与合金基体间产生了某种法向应力, 从而导致较薄氧化物层的盘片状开裂、剥离, 而这种法向应力的产生可能与观察到的盘片剥离后表面形成的圆形微孔有关。

许多研究在高温长时或多次循环氧化形成的氧化膜中发现有科肯达尔型孔洞^[3,5,32-33], 但上述试样的热暴露时间较短、氧化层很薄, Cr 的扩散尚不至于产生大量空位, 1~2 次变温过程也难以使空位聚集形成孔洞。而本研究合金中含有的富 W 的 M_6C 碳化物, 近表面的碳化物及固溶碳会优先被氧化会产生 CO 或 CO_2 气体^[6], 则循环氧化初期试样表面的微小圆孔应是近表层碳化物及固溶的碳被氧化生成的气体排出表面形成的。而如果这些气体被封闭在氧化膜内, 根据理想气体方程, 一定空间内其压力随温度成正比增大, 会引起表面氧化膜的鼓胀^[34]。因而, 在 1200 °C 高温下碳剧烈氧化所产生碳氧化合物气体会在氧化物与金

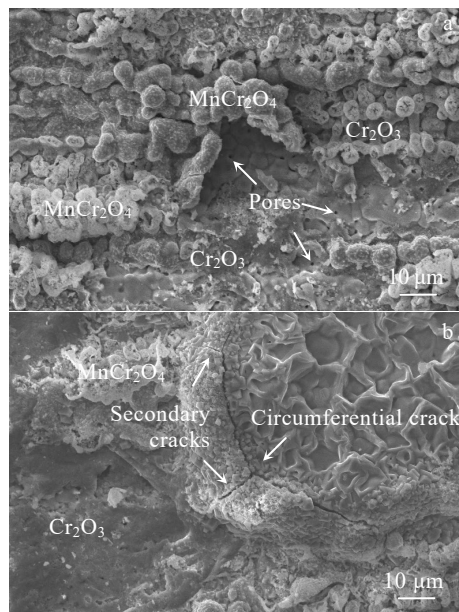


图 3 超温热暴露 1 次和 2 次试样表面氧化物微观形貌
Fig.3 Morphologies of the surface oxides of the specimen overtemperature-exposed for 1 cycle (a) and 2 cycles (b)

属间形成了较大的压力, 从而构成了导致超温热暴露初期 GH3230 合金表面的氧化层在连续性不足、厚度不大时即开裂、剥离的法向应力。

进一步增加循环次数, 试样的失重量增加, 循环超过 20 次试样表面残留的结晶状和不规则团块氧化物已无沿磨痕分布的痕迹, 根据 EDS 成分和 XRD 物相分析结果, 层状剥离残留面以及相对下凹位置的氧化物仍为 Cr_2O_3 , 而凸起位置的氧化物为 $MnCr_2O_4$ 或 $MnCr_2O_4 + Cr_2O_3$ 的混合物。表面上较多的盘片剥离平面以及层状裂纹 (图 4a) 表明, 氧化层连续性和厚度增加到一定程度, 生长应力和热应力的作用导致大量氧化物沿表面方向层状剥离, 与文献研究相同合金高温长时氧化发现的氧化物层间开裂、平面剥离现象及机制^[15]一致; 继续增加循环次数到 100 次, 表面氧化物的不断生成和大量剥离使表面残留氧化物主要呈团块状 (图 4b), 浮凸团块周边的大量周向或层间裂纹预示继续热暴露氧化剥离的量还将继续增加。

根据 GH3230 合金 1200 °C 循环热暴露表面生成的均为富 Cr 的氧化物, 对试样横截面上 Cr 和 O 元素进行电子探针面扫描 (图 5) 表明, 对应氧化失重速率较小的 20 次循环, 试样表面残留有多层近平行的富 Cr 氧化物, 进一步表明剥离的氧化物是逐层生长、分层平面开裂的 (图 5a、5b); 循环 20~40 次的试样中, 残留氧化层中的间断位置是 O 元素进入的通道, 会加速基体的氧化, 但多层氧化物错落分布, 对 O 元素进

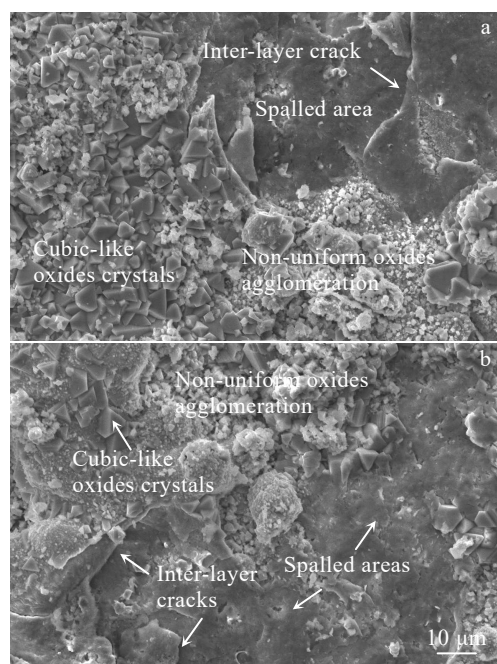


图 4 超温热暴露 20 次和 100 次试样表面氧化物的 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of surface oxides of the specimen overtemperature-exposed for 20 cycles (a) and 100 cycles (b)

入又形成一定的阻碍,使得氧化速率相对较低。随着基体中近表面 Cr 不断被消耗,进一步增加循环次数,富 Cr 氧化物成膜速度会减小,保护作用减弱,相应地氧化速率均再度增加;循环达到 100 次时,较多的氧化物剥离已使试样残留氧化层凹凸度增大、厚度变小(图 5c、5d),给合表面观察到的残留氧化物呈岛状浮凸且现周向或层间开裂(图 4b),可以推论继续热暴露氧化剥离的量及试样的失重速率都会继续增加。

观察中注意到,因残留氧化层间断,多次热暴露后已有较多的 O 进入基体(图 5d),氧会在晶界偏聚形成明显的内氧化^[12,15]。同时,多次热暴露后氧化物剥离形成的平面上仍可见少量气孔(图 4),说明循环热暴露中一直有氧化脱碳现象,合金中碳含量的减少会使碳化物回溶,而 XRD 物相分析结果中已无含 W 的氧化物,组织中富 W 的 M_6C 型碳化物分解出来的 W 元素可能回溶进入 Ni 基固溶体;加之 Cr 的选择性氧化和氧化产物的不断剥落使得合金中 Cr 元素的消耗较大,则多次超温热暴露产生的氧化效应对 GH3230 合金内部的成分、组织产生显著的影响。

2.3 超温循环热暴露产生的内部成分和组织变化

观察氧化前后的显微组织结构,未发现材料内部组织发生显著变化,仅晶粒尺寸略有长大,符合含碳化物固溶强化合金具有良好组织稳定性的一般规律^[13]。

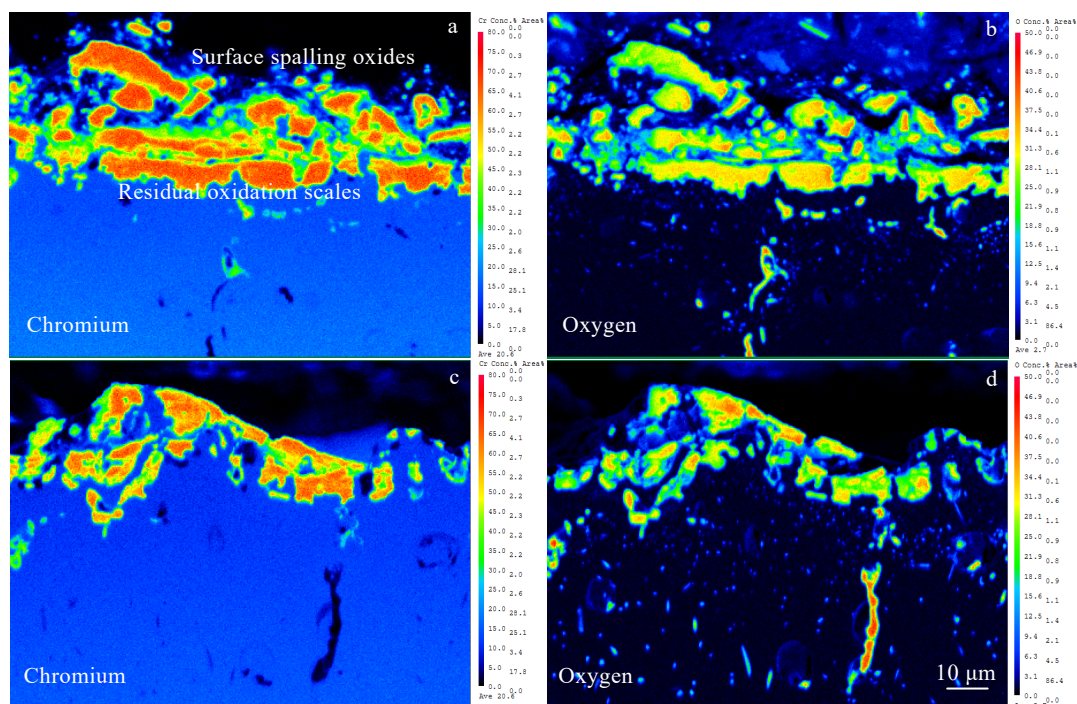


图 5 超温热暴露 20 次和 100 次试样截面上 Cr、O 元素 EPMA 面扫描

Fig.5 EPMA mappings of Cr and O elements of the cross sections of the specimen overtemperature-exposed for 20 cycles (a-b) and 100 cycles (c-d)

从横截面上 Al 和 O 元素电子探针面扫描分析的结果可以看出, 循环超温热暴露的开始阶段, 2 次循环后就有氧原子进入 GH3230 合金基体 (图 6a), 沿晶界形成少量富 Al 的氧化物 (图 6b); 随着热暴露次数的增加, 氧进入基体的数量和深度均明显增加 (图 6c), 沿晶界形成的富 Al 氧化物数量增加、尺寸变大 (图 6d); 循环达 100 次后, 晶界内氧化平均深度达到 70 μm 左右 (图 6e), 氧化物颗粒在晶界上的分布更为密集 (图 6f)。根据电子探针面扫描选点读取的 Al 和 O 元素含量以及

文献[12,14-15]结果, 该氧化物是 Al_2O_3 。而电子探针面扫描给出的 Al 和 O 元素相对应的聚集状态可近似反映近表层组织中内氧化物 Al_2O_3 的形貌和分布。

根据 GH3230 合金氧化动力学、氧化行为以及成分上高 Cr、组织中含有富 W 碳化物的特点, 试样内部近氧化表面可能的成分和组织变化均与 Cr 和 W 元素的分布相关, 可从横截面上 Cr 和 W 元素分布的变化规律进行分析。由电子探针面扫描结果表明, 1 次超温热暴露后, 该合金试样距表面 10~20 μm 区域上

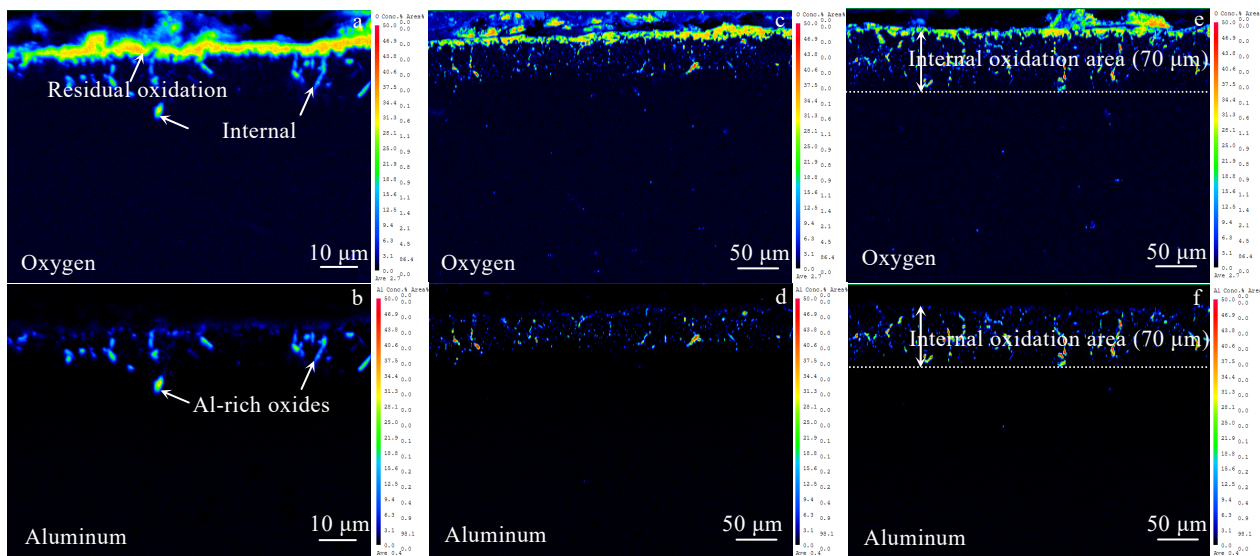


图 6 超温热暴露 2 次、60 次和 100 次试样截面上 O、Al 元素 EPMA 面扫描分析

Fig.6 EPMA mappings of O and Al elements on cross sections of the specimen overtemperature-exposed for 2 cycles (a-b), 60 cycles (c-d), and 100 cycles (e-f)

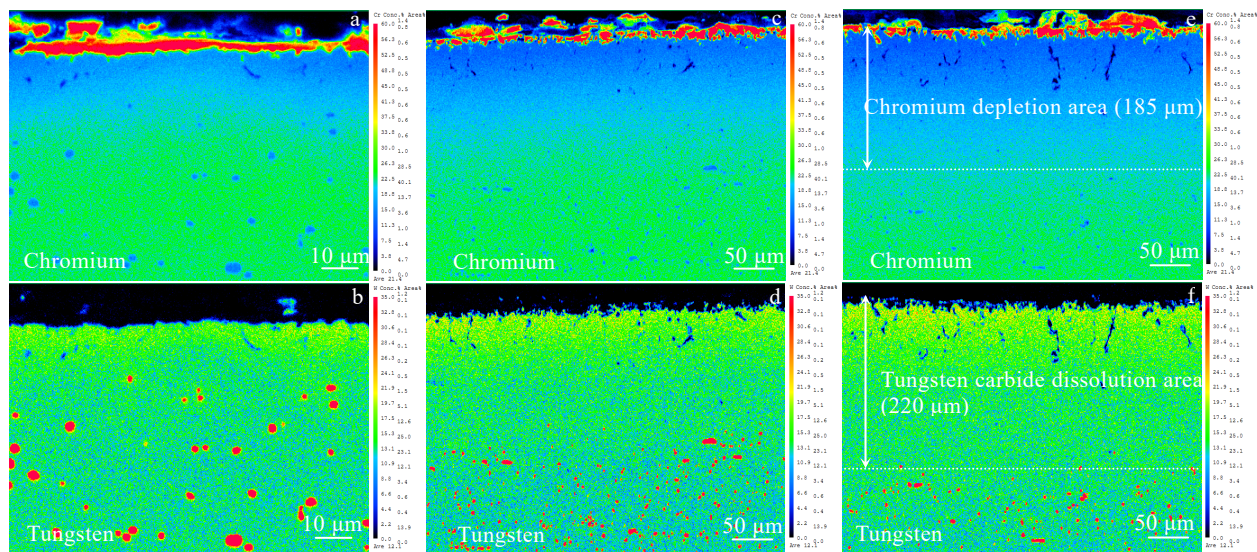


图 7 超温热暴露 1 次、60 次和 100 次试样截面上 Cr、W 元素 EPMA 面扫描

Fig.7 EPMA mappings of Cr and W elements on cross sections of the specimen overtemperature-exposed for 2 cycles (a-b), 60 cycles (c-d), and 100 cycles (e-f)

Cr 含量已显著低于内部 (图 7a), 在试样近表面区域未见碳化物, 且靠近该区域的碳化物尺寸明显小于基体中的碳化物, 相应位置 W 元素的浓度有所增加 (图 7b), 而且, 电子探针面扫描结果显示组织中碳化物上 W 的信号强度很高, 证实该碳化物确是富 W 的, 则说明近表面的碳化物可随周边基体中 C 的浓度降低而逐渐回溶, 其中的 W 元素固溶进入了基体。随热暴露次数的增加, 对应持续的选择性氧化与 Cr_2O_3 剥离以及氧化脱碳, 试样中贫 Cr、富 W 的深度明显增加 (图 7c、7d); 无碳化物固溶体区域的深度也相应增加, 其中固溶的 W 元素分布趋于均匀; 循环达到 100 次后, 合金中形成了宽度约 185 μm 的贫 Cr ($<20\%$, 质量分数)、富 W 区域, 无碳化物固溶体区域深度达到 220 μm , 其中 W 元素分布已充分均匀化。

综合统计得出的循环热暴露后内氧化深度、无碳化物固溶体区域和贫 Cr、富 W 区域的尺寸对比曲线 (图 8) 可见, GH3230 合金循环超温产生的内氧化区始终是被无碳化物的固溶体所包覆; 且 20 次循环后内氧化深度变化趋缓, 而无碳化物固溶体区域和贫 Cr、富 W 区域的尺寸随循环次数的增加而继续增大。

合金内氧化产生的晶界氧化物颗粒相当于镶嵌在材料中的非金属夹杂物条带, 这些条带与承载时的主应力方向垂直, 会因应力集中而自身开裂并诱发基体裂纹^[35], 从而对材料的强度和塑性产生不利影响。而 GH3230 合金多次循环超温氧化中尽管有大量的表层氧化物剥离, 但表面残留氧化物的多层重叠结构仍可构成了氧离子进入基体的障碍^[36], 同时 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 消耗了大量透过氧化膜的氧离子, 已生成的内氧化物本身也会阻碍氧沿晶界的扩散^[37], 使得多次超温热暴露试样中沿晶界产生的内氧化深度受到限制。鉴于晶界氧化物条带前缘存在一层碳化物已回溶的镍基固溶体, 通常面心立方结构的固溶体具有良好的塑性变形能力, 可使加载时晶界氧化物裂纹钝化, 阻止其扩展

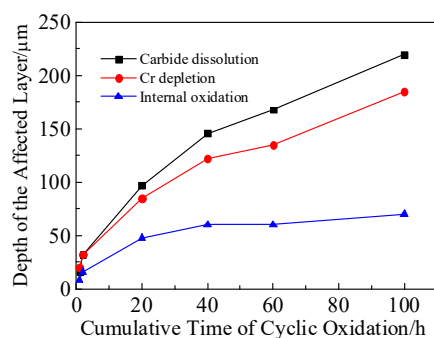


图 8 超温循环氧化的影响深度

Fig.8 Depth of the internal impacts caused by cyclic overtemperature oxidation

成为长裂纹^[36], 从而可抑制内氧化产生的致脆效应、减少对该合金强度和塑性的影响。

综合本研究揭示的循环超温氧化动力学和氧化行为特点可见, GH3230 合金多次循环超温至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 后仍可具备良好的承载能力, 值得进一步实验研究。

3 结 论

1) GH3230 合金在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 空气中循环热暴露的氧化动力学特征是持续失重, 循环 100 次、累积 100 h 的失重量达到 112 g/m^2 , 是相同温度 100 h 静态氧化失重量的 3 倍; 初始氧化失重速率最大, 随循环次数增加快速降低, 在 20~40 次之间达到最小值后再逐次增加。

2) 该合金 1200 $^{\circ}\text{C}$ 多次循环热暴露后表面生成和残留的氧化产物主要是 Cr_2O_3 和 MnCr_2O_4 。氧化初期, 主要是碳氧化产生气体形成的法向压力, 导致较薄的氧化物开裂、剥离; 增加循环次数, 氧化物生长应力的快速增长以及较大温差冷却产生的热应力导致氧化膜不断发生开裂和剥离。

3) 该合金多次超温热暴露后沿基体晶界发生内氧化, 100 次循环产生的内氧化深度约 70 μm ; 因 Cr 的选择性氧化及氧化脱碳, 在基体中形成了逐次增大的贫 Cr、富 W 和无碳化物 Ni 基固溶体区域, 热暴露 100 次后无碳化物固溶体区域的深度达到 220 μm 。

4) 该合金多次超温后氧化失重明显, 但 100 次超温产生的减薄量仍小于板材厚度波动的控制限度; 且形成的面心立方结构固溶体层完全包覆晶界氧化物, 具备抑制内氧化致脆效应的塑性变形能力, 因此 GH3230 合金多次循环超温至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 后仍可具备良好的承载能力。

参考文献 References

- [1] Pint B A, DiStefano J R, Wright I G. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 415(1-2): 255
- [2] Forsik A J, Polar A O, Wang T et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49A: 4058
- [3] Kubacka D, Eggeler Y M, Volz N et al. *Superalloy 2020*[C]. Warrendale: TMS, 2020: 763
- [4] Teng J W, Gong X J, Yang B B. *Corrosion Science*[J], 2022, 198: 1
- [5] Gao Zhenhuan(高振桓), Yang Lexin(杨乐馨), Gong Xiufang(巩秀芳) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2021, 41(2): 147
- [6] Yuan Fuhe(袁福河), Sun Xiaofeng(孙晓峰), Guan Hengrong(管恒荣) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and*

- Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2002, 22(2): 115
- [7] Li Xusheng(李旭升), Mao Xiaonan(毛小南), Xin Shewei(辛社伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 2314
- [8] Jin Rushan(金如山), Dang Jin(党进), Liu Fuqiang(刘富强). *Journal of Engineering Thermophysics*(工程热物理学报)[J], 2022, 43(2): 543
- [9] Du Kun(杜昆), Chen Qihao(陈麒好), Meng Xianlong(孟宪龙) *et al. Journal of Propulsion Technology*(推进技术)[J], 2022, 43(2): 113
- [10] Gui Yewei(桂业伟), Liu Lei(刘磊), Wei Dong(魏东). *Acta Aerodynamica Sinica*(空气动力学学报)[J], 2020, 38(4): 641
- [11] Xu Shinan(徐世南), Wu Cuisheng(吴催生), *Mechanical Research and Application*(机械研究与应用)[J], 2018, 31(5): 221
- [12] Liu Dongmei, Hu Rui, Li Jinshan *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(9): 1545
- [13] Du Jinhui(杜金辉), Zhao Guangpu(赵光普), Deng Qun(邓群) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2016, 36(3): 27
- [14] Ma Huiping(马惠萍), Lei Jiufang(雷玖芳), Wang Ming(王明) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011, 23(S2): 88
- [15] Chien F R, Brown R. *Journal of Materials Science*[J], 1992(27): 1514
- [16] Song Zhikun(宋志坤), Liu Yuanfu(刘元富), Chen Deqiang(陈德强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2654
- [17] Wang K M, Du D, Liu G *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 176: 1
- [18] Xu Xunhu(徐勋虎), Zhang Tao(张涛), Wang Ling(王玲) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(3): 580
- [19] Sabera D, Emam I S, Karim R A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 719: 133
- [20] Zhao Shuangqun(赵双群), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 209
- [21] Li J, Pu J, Hua B *et al. Journal of Power Sources*[J], 2006, 159: 641
- [22] Rashidi S, Choib J P, Stevensonb J W *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 174: 1
- [23] Fei Xiaoshun(费孝顺), Zhao Yutao(赵玉涛), Liang Xiangfeng(梁向锋) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2018, 26(5): 59
- [24] Zhao Xinqi(赵鑫圻), Xiao Xuan(肖旋), Liu Zitong(刘梓童). *China Foundry*(中国铸造)[J], 2022, 71(7): 8272
- [25] Sickafus K E, Wills J M, Grimes N W. *Journal of American Ceramic Society*[J], 1999, 82(12): 3279
- [26] Song Xiu(宋秀), Wang Lei(王磊), Zhao Zhuo(赵卓) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2009, 23(3): 275
- [27] Jang C H, Kim D J, Kim D H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21: 1524
- [28] Hong Xiaoyu(洪笑宇), Liu Qinghuan(刘青欢), Xu Yulai(徐裕来) *et al. Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2018, 40(5): 55
- [29] Liu L F, Wu S S, Chen Y *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(4): 1163
- [30] Zhang H, Liu Y, Chen X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 719: 410
- [31] Perez T, Monceau D, Desgranges C. *Corrosion Science*[J], 2022, 206: 1
- [32] Yu S Y, Zhan X, Liu F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 904: 1
- [33] Gao Shuang(高双), Hou Jieshan(侯介山), Yang Fei(杨飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 960
- [34] Litz J, Rahmel A, Schorr M. *Oxidation of Metals*[J], 1998, 30: 98
- [35] Xie Xishan(谢锡善), Zhang Lina(张丽娜), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(6): 635
- [36] Hao Wenhui(郝文慧), Xue Shaozhan(薛绍展). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 419
- [37] Pineau A, Benzerger A A, Pardoën T. *Acta Materialia*[J], 2016, 107: 424

Oxidative Behavior of GH3230 Alloy After Overtemperature Cycle Treatment

Zhang Yawei^{1,2}, Shen Yu¹, Ju Quan¹, Xu Guohuang¹, Zhang Ji²

(1. Gaona Aero Material Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(2. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: The oxidation kinetics of GH3230 alloy was measured as a function of the cumulative time during cyclic thermal exposure at 1200 °C. The oxidation behavior, the resulting composition, and microstructure of the nearby surface layer were observed and analyzed by SEM, XRD and EPMA. The results show that GH3230 alloy exhibits continuous oxidation mass loss during cyclic thermal exposure, and the mass loss rate is decreased from the highest value to the lowest level and then gradually increased with proceeding the thermal exposure. Nevertheless, the alloy thickness loss after 100 exposure cycles is obviously less than the thickness-fluctuation limit of standardized plate products. The remaining oxides on the surface after thermal exposure are mainly composed of Cr_2O_3 and MnCr_2O_4 . The normal gas pressure produced by carbon oxidation, the increment in oxide growth stress and the thermal stress caused by overtemperature exposure lead to the cracking and spallation of the outer oxides. At the same time, internal oxidation occurs along grain boundaries significantly. Additionally, it is worth noting that the Ni-based solid solution layer transformed through selective oxidation and oxidative decarbonization is ductile and its thickness is always much larger than the internal oxidation depth. Therefore, the embrittlement effect of internal oxides can be inhibited.

Key words: GH3230 alloy; cyclic thermal exposure at 1200 °C; oxidative mass loss; intergranular oxidation

Corresponding author: Zhang Yawei, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Gaona Aero Material Co., Ltd, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182203, E-mail: yaweizhang@163.com