

## 铁-镍-钴-基3种高温合金的恒温氧化行为

喻育红<sup>1</sup> 孙魁平<sup>2</sup> 邓秀琴<sup>1</sup> 王志刚<sup>2</sup>

(1 抚顺抚特钢材销售有限公司,抚顺 113001; 2 东北特殊钢集团有限责任公司,大连 116031)

**摘要** 研究了铁基合金 GH1140 ( % : 0.08C, 21.60Cr, 37.42Ni, 2.31Mo, 1.63W, 0.44Al, 0.91Ti)、镍基合金 GH4098 ( % : 0.02C, 18.52Cr, 5.92Co, 5.81W, 3.96Mo, 2.74Al, 1.19Ti, 0.10Fe) 和钴基合金 GH5605 ( % : 0.10C, 19.92Cr, 10.55Ni, 15.16W, 1.77Mn, 0.52Fe) 在 750 ~ 950 °C 100 h 的静态氧化行为。结果表明,在 750 ~ 900 °C, 3 种合金中 GH4098 抗氧化性最佳, GH1140 最弱; 950 °C, GH5605 抗氧化性最佳, GH1140 最弱。GH1140 的氧化膜组成主要为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 少量 ( Fe + 2Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ), GH4098 为 ( Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ) + 少量 NiO, GH5605 为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Co<sub>3</sub>W + CrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

**关键词** 高温合金 铁基 镍基 钴基 抗氧化性

## Oxidation Behavior of Ferrous- Nickel- and Cobalt-Base 3 Kinds of Superalloys at Constant Temperature

Yu Yuhong<sup>1</sup>, Sun Kuiping<sup>2</sup>, Deng Xiuqin<sup>1</sup> and Wang Zhigang<sup>2</sup>

(1 Fushun Fute Special Steel Trading Co Ltd, Fushun 113001; 2 Northeastern Special Steel Group Co Ltd, Dalian 116031)

**Abstract** Statical oxidation behavior of ferrous-base alloy GH1140 ( 0.08C, 21.60Cr, 37.42Ni, 2.31Mo, 1.63W, 0.44Al, 0.91Ti ), nickel-base alloy GH4098 ( 0.02C, 18.52Cr, 5.92Co, 5.81W, 3.96Mo, 2.74Al, 1.19Ti, 0.10Fe ) and cobalt- base alloy GH5605 ( 0.10C, 19.92Cr, 10.55Ni, 15.16W, 1.77Mn, 0.52Fe ) at 750 ~ 950 °C for 100 h has been studied. Results showed that at 750 ~ 900 °C, the oxidation-resisting quality of GH4098 was optimum and that of GH1140 was lowest in the 3 kinds of superalloys at 950 °C, the oxidation-resistant quality of GH5605 was optimum and that of GH1140 was lowest likewise. The main ingredient of oxidation film for GH1140 was Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + a little ( Fe + 2Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ), that for GH4098 was ( Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ) + a little NiO, and that for GH5605 was Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Co<sub>3</sub>W + CrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Material Index** Superalloy, Ferrous-Base, Nickel-Base, Cobalt-Base, Oxidation Resistant Quality

在高温合金的研制和应用中,首先考虑的是它的抗氧化性能。氧化过程、氧化膜的形成,是影响高温腐蚀过程的重要环节。因此,氧化的研究在高温合金的腐蚀与防护领域有基础理论性意义<sup>[1~3]</sup>。

### 1 试验用料及方法

试验用料为东北特殊钢公司生产的铁基高温合金 GH1140、镍基高温合金 GH4098 和钴基高温合金 GH5605 冷轧板材成品,化学组成见表 1。

试样尺寸为 ( mm ) : ( 1.2 ~ 2.5 ) × 10 × 20,表面用 600# 砂纸磨光。氧化实验在箱式电炉内进行,温度为 750 ~ 950 °C,采用静态增重法测定合金的氧化动力学曲线,在保温 1 ~ 100 h 后,取出坩埚冷却至室温后,在精度为 0.1 mg 的电子天平上称重。用光学显微镜 ( OM )、带能谱的扫描电镜 ( SEM ) 分析氧化物表面形貌及其成分组成;采用 XRD 衍射技术对合金氧化产物的相组成进行分析。用 Origin 软件进

表 1 3 种高温合金的化学成分 / %  
Table 1 Chemical composition of 3 kinds of superalloys / %

合金	C	Mn	Si	Cr	Al	Ti	Co	Mo	Fe	Ni	W
GH1140	0.08	0.14	0.47	21.60	0.44	0.91	-	2.31	余	37.42	1.63
GH4098	0.02	0.03	0.06	18.52	2.74	1.19	5.92	3.96	0.10	余	5.81
GH5605	0.10	1.77	0.08	19.92	-	-	余	-	0.52	10.55	15.16

行数据处理,并绘制氧化动力学曲线。

### 2 试验结果

#### 2.1 氧化动力学

3 种合金在 750 ~ 900 °C 氧化 100 h 后,均无氧化膜脱落现象发生,氧化增重均随温度的升高而增加 ( 图 1 )。氧化初期 ( 0 ~ 15 h ),氧化速度较快,属于氧化膜形成期; 15 ~ 50 h 氧化速度逐渐减慢;在

氧化后期(50 ~ 100 h)变化较小,氧化增重趋于平缓,增重速率变小,说明合金表面均生成了一定量的氧化膜,减缓或抑制了合金的进一步氧化,氧化逐渐进入稳定期。但在 950 °C 时,GH1140 合金的氧化

动力学曲线几乎呈线性趋势,另外两种合金氧化增重趋于平缓。氧化温度越高,合金的氧化增重越大,说明氧化速度随温度升高而加快。

3 种合金于 750 ~ 900 °C 氧化 100 h 的氧化增重

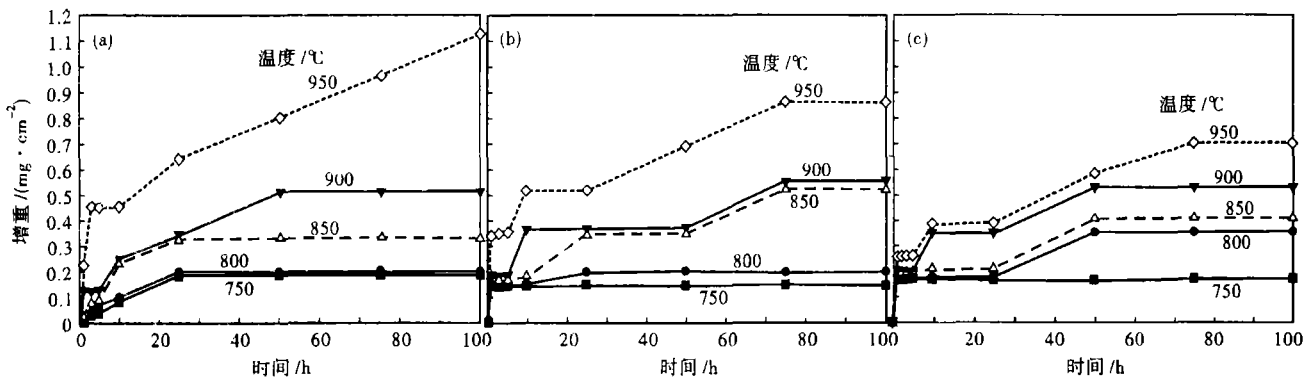


图 1 3 种高温合金氧化动力学曲线:(a)铁基合金 GH1140;(b)镍基合金 GH4098;(c)钴基合金 GH5605

Fig. 1 Kinetics curves of oxidation of 3 kinds of superalloys: (a) ferrous-base alloy GH1140; (b) nickel-base alloy GH4098; (c) cobalt-base alloy GH5605

次序为:铁基合金 GH1140 > 钴基合金 GH5605 > 镍基合金 GH4098;而 950 °C 氧化增重的次序变为:铁基合金 GH1140 > 镍基合金 GH4098 > 钴基合金 GH5605。说明在 3 种合金中,抗氧化性最弱的是铁基合金 GH1140。

2.2 氧化膜的形貌及其相组成

图 2 为 3 种合金于 900 °C 氧化后氧化膜的 SEM 形貌。根据能谱分析,铁基合金 GH1140 氧化膜的形貌主要为球形物和少量的白色块状物。氧化膜球形物主要为 Cr 的氧化物,小的白色块状物为 Mo 的氧化物。镍基合金 GH4098 氧化物的形貌为颜色较暗的团状物和颜色较亮的方块状物。氧化膜团状物主要为 Cr 和 Ti 的氧化物,小的白色方块状物为 Ni 的氧化物。钴基合金 GH5605 氧化物的形貌为长条状和点状,而且分布不均匀。它的氧化膜也主要是 Cr 的氧化物,还含有少量 Fe 的氧化物。

GH1140 合金在 750 °C 氧化 100 h 后,氧化膜较薄,基体的衍射峰很强烈;合金在 800 °C 的氧化产物主要是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe + 2Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。合金在 900 °C 时 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的衍射峰比较强烈,并且分布很广,说明氧化膜主要成分是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,使合金形成了较为连续的氧化膜,起到了抑制氧化的作用(图 3a)。

GH4098 合金的氧化膜在 950 °C 仍然出现强烈的基体相衍射峰,但强度已经减弱;其次是氧化产物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰,而 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NiO 的衍射峰比较弱,分布也较为稀少,说明合金在 950 °C 的氧化膜主要是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。尖晶石氧化物 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 800 °C 就已经生成,但衍射峰较弱。合金在 800, 850, 900, 950 °C 4 个温度氧化 100 h 后的氧化膜均由 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和少量的 NiO 构成(图 3b)。

GH5605 合金的氧化产物主要是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其次是 Co<sub>3</sub>W 和 CrMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(图 3c)。因为形成了较为完整的

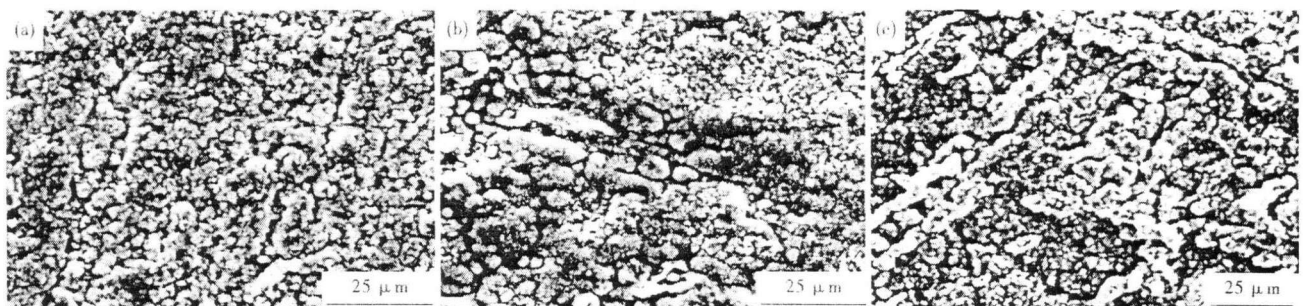


图 2 3 种高温合金 900 °C 氧化膜形貌,SEM:(a)铁基合金 GH1140;(b)镍基合金 GH4098;(c)钴基合金 GH5605

Fig. 2 Morphology of oxidation film of 3 kinds of superalloys at 900 °C: (a) Ferrous-base alloy GH1140; (b) nickel-base alloy GH4098; (c) cobalt-base alloy GH5605

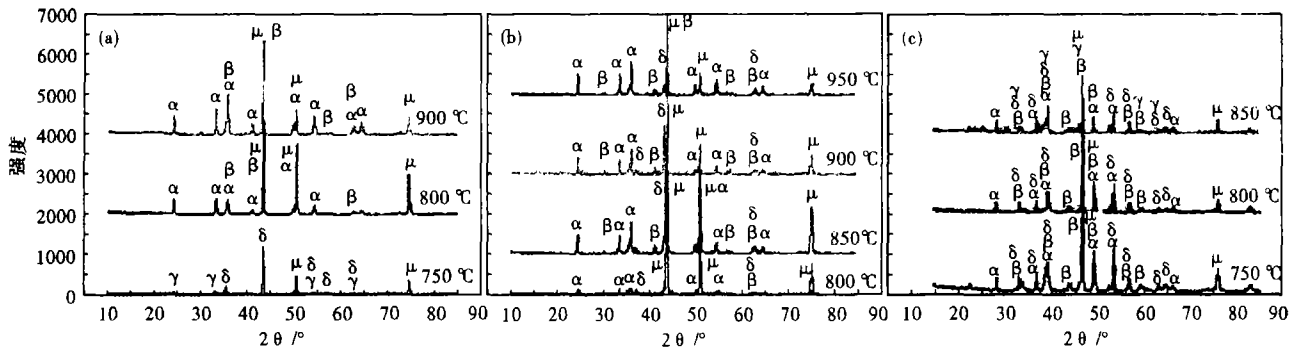


图3 X-射线衍射图(a)GH1140,  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Fe} + 2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\delta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ,  $\mu$ -基体;(b)GH4098,  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\delta$ - $\text{NiO}$ ,  $\mu$ -基体;(c)GH5605,  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Co}_3\text{W}$ ,  $\delta$ - $\text{CrMn}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma$ - $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\mu$ -基体

Fig. 3 X-ray diffracted intensity of oxidation film of (a) GH1140:  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Fe} + 2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\delta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ,  $\mu$ -matrix; (b) GH4098:  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\delta$ - $\text{NiO}$ ,  $\mu$ -matrix; and (c) GH5605:  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Co}_3\text{W}$ ,  $\delta$ - $\text{CrMn}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma$ - $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\mu$ -matrix

氧化层,合金表现出抛物线动力学规律,合金基体的衍射峰强度随温度升高而减弱。

### 3 合金氧化过程的分析与讨论

#### 3.1 铁基合金 GH1140

从氧化动力曲线(图1)看出, GH1140 合金氧化初期,氧化速度较快,属于氧化膜形成期,表面最易形成的是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  氧化膜,并有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ 。随着铬的选择性氧化发生,膜与合金界面处合金中铬含量将下降,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  共同作用可以形成具有尖晶石结构的  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  氧化物,破坏氧化膜的连续性,使该合金在高温下氧化增重明显,因此该合金在3种试验合金中的抗氧化性是最弱的。

#### 3.2 镍基合金 GH4098

氧化初期,合金中的 Ni、Cr 和 Al 等元素同时氧化形成很薄的  $\text{NiO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  由合金晶界形核并覆盖在  $\text{NiO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜上。  $\text{NiO}$  颗粒被  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  包围并逐渐发生固相反应形成  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  复合尖晶石相。根据多元合金选择性氧化的基本规律,活泼元素 Al、Ti 发生选择性氧化<sup>[4]</sup>。随着氧化的进行,在外层和基体的界面出现了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  聚集。Ti 元素在向外扩散过程中分别在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层的外表面以及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜和基体间氧化形成  $\text{TiO}_2$ 。因此氧化区形成外层氧化物为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、少量  $\text{NiO}$  和微量  $\text{TiO}_2$ , 内层氧化物为少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ 。

#### 3.3 钴基合金 GH5605

在氧化初始阶段,合金中 Co 和 Cr 同时氧化,形成很薄的  $\text{CoO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜<sup>[5]</sup>。随着氧化时间的延长,氧化主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜中的扩散所控制,基体中的 Cr 不断向外扩散、O 向内扩散,继续结合生成新的氧化膜,当氧化膜的厚度达到一定程度时,就起到了

阻碍 O 和 Cr 接触的作用,且氧化膜的结构致密,缺陷少,使元素的传输缓慢,在动力学曲线中就表现出氧化增重趋于平稳阶段,遵循抛物线规律。合金 950 °C 以下不发生内氧化现象,氧化膜主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{W}$ 、 $\text{CrMn}_2\text{O}_4$  及少量的  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  构成。

### 4 结论

(1) 3种合金在 750~900 °C 氧化 100 h 的抗氧化性由强到弱的次序为:镍基合金 GH4098 > 钴基合金 GH5605 > 铁基合金 GH1140; 而 950 °C 的次序变为:GH5605 > GH4098 > GH1140。

(2) GH1140 合金的氧化膜组成:750 °C 为  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 800 °C 和 850 °C 为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (多) 及少量  $\text{Fe} + 2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 。GH4098 氧化膜的主要成分:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiCr}_2\text{O}_4 +$  少量  $\text{NiO}$ 。GH5605 氧化膜的主要成分:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{W} + \text{CrMn}_2\text{O}_4$ 。

#### 参考文献

- 1 黄乾尧,李汉康.高温合金.北京:冶金工业出版社,2000
- 2 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.金属学报,2003,39:749
- 3 师昌绪,陆达,荣科.中国高温合金四十年.北京:中国科学技术出版社,1996
- 4 赵双群,董建新,张麦仓,等.新型镍基高温合金在 950 °C 和 1000 °C 的氧化行为.稀有金属材料与工程,2005,34(2):208
- 5 刘培生,陈国峰,梁开明. DZ40M 钴基合金的高温氧化.中国腐蚀与防护学报,1999,19(6):339

喻育红(1974-),女,工程师,1996年包头钢铁学院毕业,特殊钢冶炼。

收稿日期:2008-04-07