

GH80A 经强流脉冲电子束改性后的高温氧化行为研究

刘迪^{1a}, 高潘^{1a}, 蔡杰^{1b}, 张凌燕², 吕鹏^{1a}, 关庆丰^{1a}

(1.江苏大学 a.材料与科学工程学院 b.先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013; 2.南京理工大学 理学院, 南京 210049)

摘要:目的 提高燃气轮机叶片材料镍基高温合金 GH80A 的抗高温氧化性能。方法 利用强流脉冲电子束 (High-Current Pulsed Electron Beam, HCPEB) 技术对 GH80A 合金进行表面处理。研究 HCPEB 辐照前后 GH80A 的微观结构变化及在 850 °C 恒温氧化后的氧化动力学行为及氧化机制。利用光学显微镜、X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对 HCPEB 诱发的微观结构和氧化产物进行了表征。结果 HCPEB 辐照后, GH80A 合金表面发生熔化, 形成厚约 3 μm 的重熔层, 重熔层内形成大量的位错滑移, 且晶粒明显得到细化。850 °C 高温氧化实验结果表明, 氧化 100 h 后, 原始样品氧化增重最大, 生成的氧化膜较厚, 且存在大量裂纹, 所生成的 Cr₂O₃ 发生了挥发, 导致氧化膜疏松多孔, 基体发生了严重的内氧化。HCPEB 辐照 20 次后, 样品氧化增重最小, 100 h 氧化后形成的氧化膜主要由外层 TiO₂ 和内层 Cr₂O₃ 构成。外层连续致密的 TiO₂ 抑制了保护性氧化膜 Cr₂O₃ 的挥发, 因此生成的 Cr₂O₃ 氧化膜连续、致密、无剥落, 对基体起保护作用。结论 HCPEB 辐照后, GH80A 合金的抗高温氧化性能明显提升, 20 次辐照样品的抗高温氧化性能最佳。

关键词: 强流脉冲电子束; 镍基高温合金 GH80A; 微观结构; 抗高温氧化性能

中图分类号: TG156 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0157-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.023

High Temperature Oxidation Behavior of Nickel-based Superalloy GH80A Treated by High-current Pulsed Electron Beam

LIU Di^{1a}, GAO Pan^{1a}, CAI Jie^{1b}, ZHANG Ling-yan², LYU Peng^{1a}, GUAN Qing-feng^{1a}

(1. a. School of Material Science and Engineering, b. Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210049, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the high temperature and oxidation resistance of GH80A used in gas turbine blade. High-Current Pulsed Electron Beam (HCPEB) technology was applied to treat the surface of nickel-based superalloy GH80A. Microstructural evolution and oxidation behavior and mechanism at 850 °C of GH80A before and after HCPEB irradiation were

收稿日期: 2018-05-28; 修订日期: 2018-07-04

Received: 2018-05-28; Revised: 2018-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51601071, 51601072); 江苏大学高级人才基金项目 (14JDG127); 江苏省自然科学基金青年基金 (BK20160530); 江苏大学青年英才培育计划项目

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51601071, 51601072), Senior Talent Fund Project of Jiangsu University (14JDG127), Natural Science Foundation Youth Fund of Jiangsu Provincial (BK20160530), Young Talents Cultivation Program of Jiangsu University

作者简介: 刘迪 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料。

Biography: LIU Di (1993—), Female, Master, Research focus: metal material.

通讯作者: 吕鹏 (1985—), 男, 博士, 高级实验师, 主要研究方向为表面改性及微结构。邮箱: lvp@mail.ujs.edu.cn

Corresponding author: LYU Peng (1985—), Male, Doctor, Senior experimentalist, Research focus: surface modification and microstructure. E-mail: lvp@mail.ujs.edu.cn

investigated. The microstructure and oxidation products induced by HCPEB were characterized by optical microscope (OM), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). After HCPEB irradiation, the surface of GH80A alloy was melted apparently and a 3 μm thick remelted layer was formed. Besides, a large number of dislocation slips were formed in the remelted layer, and the crystal grains were clearly refined. From the results of high-temperature oxidation test at 85 $^{\circ}\text{C}$, after oxidation for 100 h, the initial sample had the largest oxidation weight gain and the oxide scale was rather thicker with a lot of cracks. The Cr_2O_3 was volatilized, so the oxide film was porous. The matrix appeared severe internal oxidation. After HCPEB irradiation for 20 times, the weight gain of sample was the smallest. The oxide scale was composed of TiO_2 outer layer and Cr_2O_3 inner layer after 100-hour oxidation. The continuous and dense TiO_2 produced in the outer layer inhibited the volatilization of Cr_2O_3 , so the Cr_2O_3 oxide film was continuous and dense without peeling and protected the substrate to some extent. After HCPEB irradiation, the high temperature oxidation performance of samples GH80 alloy is significantly improved. The high temperature oxidation resistance of 20-pulsed irradiated samples is the best.

KEY WORDS: high-current pulsed electron beam (HCPEB); nickel-based superalloy GH80A; microstructure; high temperature oxidation resistance

镍基高温合金在航空航天、电力能源等领域有着广泛应用,其中GH80A是用于制造航空发动机及燃气轮机涡轮叶片材料^[1-2]。随着航空发动机使用温度和燃气轮机热效率的不断提升,对叶片材料的高温性能要求也越来越严格,优异的抗高温氧化能力成为考核其性能的关键指标之一。一般而言,材料抗高温氧化能力主要取决于生成的氧化物种类、形态及稳定性^[3-4],而氧化膜的成分与形态主要取决于其元素组成与微观结构,因此,在不改变合金元素组成的前提下,有必要对合金表面的微观结构进行优化,从而提高氧化膜的稳定性。研究者们尝试利用各种技术对材料表面进行改性,以期提升其服役性能,并取得了一定的进展。例如,岳增武等^[5]利用喷丸技术对Fe-Cr耐热钢进行表面改性,并对其高温氧化性能进行了研究。结果表明,喷丸造成的滑移带等结构可作为铬的快速扩散通道,促进形成了均匀且致密的氧化铬,有效地提高了耐热钢的抗氧化性能。基于同样考虑,Bai等^[6]利用激光冲击对镍基高温合金In718进行表面改性,有效地改善了材料表面的循环氧化动力学,其抗高温氧化性能大幅提升。

强流脉冲电子束(HCPEB)是近20年来出现的一种新型表面改性技术^[7-10],HCPEB辐照的加热速度高达 10^9 K/s,可使极高的能量瞬间作用到材料表面,使材料表层瞬间熔化甚至蒸发,并借助向基体的导热急剧冷却(10^7 K/s),形成极高的温度梯度(10^8 K/m)^[11]。经多次HCPEB脉冲辐照后,一方面,材料表面熔化层发生快速凝固,另一方面,亚表层内超高应变速率引起的巨大应力可诱发高密度的晶体缺陷,这种热-应力耦合作用通常会导致辐照表面晶粒显著细化,在原子水平上改变表层微观结构取向及应力状态,这是常规表面改性方法无法做到的。Lv等^[12]曾利用HCPEB辐照GH4169合金,通过在辐照表面形成超细晶粒和密度极高的晶体缺陷,促进了合金表面快速形成连续且致密的氧化膜保护层,大幅度提高了

GH4169合金的抗高温氧化能力。

有鉴于此,本文利用HCPEB辐照技术对GH80A进行表面改性处理,详细表征辐照前后GH80A的微观结构演化行为,采用恒温氧化试验测试并对比辐照前后GH80A合金的高温氧化性能。通过分析高温性能与微观结构状态演化行为之间的内在联系,探讨HCPEB辐照技术对材料氧化机制的影响规律,为利用HCPEB技术改善材料的抗高温氧化性能提供必要的实验储备。

1 试验材料及方法

选择镍基高温合金GH80A为试验材料,其成分(以质量分数计)为:Cr 19.25%,Al 1.42%,Ti 2.46%,Mn<0.10%,S 0.003%,P 0.005%,Fe 0.80%,Si 0.12%,C 0.059%,余量为Ni。将试验材料切割成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的样品。对样品进行标准热处理^[13-15],具体工艺为:1060 $^{\circ}\text{C}$ 固溶处理,保温8 h,冷却至室温;然后845 $^{\circ}\text{C}$ 保温24 h,之后冷却到700 $^{\circ}\text{C}$,保温16 h,空冷至室温。随后将样品进行抛光,利用HOPE I型HCPEB设备轰击抛光表面,试验参数如表1所示。

表1 HOPE-I型HCPEB装置试验参数

Tab.1 Test parameters of HOPE-I type HCPEB system

Electron energy	Energy density	Current pulse duration	Beam diamete	Irradiation times
27 keV	4 J/cm ²	1.5 μs	60 mm	5、10、20 times

采用Rigaku D/max 2500/pc型X射线衍射仪(XRD)对辐照前后材料的物相进行分析,利用LEICA DM-2500M光学显微镜(OM)、配备能谱仪(EDS)的NovaNano450场发射扫描电镜(SEM)表征样品的微观结构状态。用于截面SEM观察的样品,镶嵌后,从150#砂纸打磨到2500#砂纸,经抛光至无划痕后喷金,在SEM下观察。

采用静态氧化不连续称重法测试样品的抗高温氧化性能。试验气氛为空气, 试验温度为 850 °C, 在箱式炉(控温精度在 ± 5 °C)中氧化 100 h, 利用电子天平(FA2104N, 精确度 0.0001 g)称量, 前 10 h 在 1、3、5、10 h 开炉称量, 之后每隔 10 h 开炉称量, 取平均单位面积氧化增重值绘制氧化动力学曲线。利用 SEM 及 EDS 表征样品氧化 1 h 及 100 h 后表面氧化产物的形貌与成分。

2 试验结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为辐照前后 GH80A 样品的 X 射线衍射图谱。所有的衍射谱均可由镍基固溶体基体 γ 相(面心立方 fcc)和增强相 γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, 简单立方结构)进行标定^[14]。辐照后样品 γ' 的 (100) 及 (110) 衍射峰消失, 说明 HCPEB 辐照后, γ' 相 ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) 发生了溶解, Ni、Al、Ti 等元素固溶到基体中, 形成过饱和固溶体, 这意味着 HCPEB 辐照使得样品表面成分均匀化。

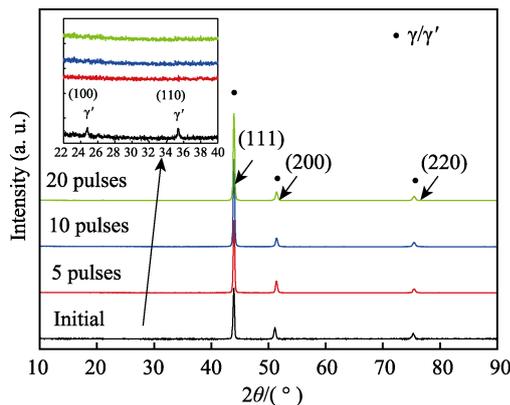


图 1 GH80A 合金样品经 HCPEB 辐照前后的 X-ray 衍射分析

Fig.1 XRD patterns of GH80A alloy sample before and after HCPEB irradiation

2.2 微观形貌分析

图 2 给出了 GH80A 原始样品的 SEM 照片。由图可知, 原始样品晶粒尺寸较大, 平均晶粒尺寸约 93 μm , 晶界上连续分布着一些 M_{23}C_6 、 M_7C_3 等碳化物颗粒(插图)^[14]。

图 3a、b、c 为分别经 5 次、10 次和 20 次 HCPEB 辐照后 GH80A 样品的表面金相形貌。可以看出, 辐照后的表面均形成了火山状的熔坑, 说明辐照后表面发生重熔。辐照 5 次的样品熔坑数量多且尺寸不均; 辐照 10 次的样品熔坑数量明显下降; 辐照 20 次的样品表面仅剩少量的小尺寸熔坑。图 3d 为不同辐照次数下的熔坑密度。由图可以清楚地看到, 脉冲次数与熔坑密度之间呈负相关, 即熔坑密度随脉冲次数的增加而显著降低, 辐照表面也因此而变得愈加平整。

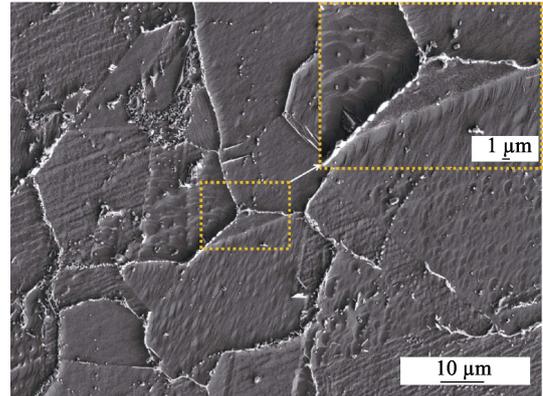


图 2 GH80A 原始样品扫描照片
Fig.2 SEM images of original GH80A sample

图 4 为辐照样品表面的 SEM 照片, 可以看出, 不同辐照次数样品的表面都形成了方向各异的变形条带结构。根据以往的研究^[5,12,15,16], 辐照结束后, 表层熔化层由于急冷而快速凝固, 诱发热应力, 这些变形条带是在热应力的作用下形成的。由于变形通常都局限于晶粒内部, 即变形结构一般不能穿越晶界, 因此可凭借变形条带的取向变化估算晶粒的尺寸。图 4 中的虚线标示出了辐照后的晶粒边界, 可以看出 HCPEB 辐照后表层晶粒尺寸显著细化, 并且辐照次数越多, 晶粒尺寸细化越显著。10 次辐照样品中较小晶粒可达 8 μm , 20 次辐照样品中有的晶粒尺寸甚至达到 3 μm 左右。此外, 图 4 的 SEM 照片显示变形带之间彼此相交, 且夹角主要为 90° (图 4b、c) 或 60°/120° (图 4a、c) 两种类型, 原因在于基体 γ' 相为 fcc 结构, {111} 晶面为原子密排面。因此, 无论是位错滑移, 还是孪生变形, 都是在 {111} 晶面上进行的。从位错滑移的角度看, fcc 结构的滑移系为 {111}/ $\langle 110 \rangle$, 即位错在 {111} 晶面上沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向进行滑移。如果多个滑移系同时开动, 那么从不同的 $\langle 110 \rangle$ 方向观察到的滑移线夹角也会不同, 简单的计算表明, 不同的 $\langle 110 \rangle$ 方向之间的夹角或成 60°/120°, 或成 90°。据此可确定 HCPEB 辐照诱发的应力造成表面多个滑移系开动, 产生交滑移。总而言之, HCPEB 辐照显著细化了表层的晶粒, 并形成了密度极高的包括位错在内的晶体缺陷结构^[15]。

图 5 为 GH80A 合金经 20 次辐照后的截面 SEM 照片。由图可知, 辐照 20 次样品表面形成了约 3 μm 厚的重熔层。重熔层下方基体区域可以观察到大量的 γ' 增强相颗粒, 而重熔层中 γ' 增强相消失。说明 HCPEB 辐照后, γ' 相组成元素 Ni、Al、Ti 等固溶到基体中形成富 Al 和 Ti 的过饱和固溶体, 这与 XRD 结果也是一致的。

2.3 抗高温氧化性能分析

图 6 是 HCPEB 辐照前后的 GH80A 在 850 °C 下氧化 100 h 后的氧化动力学曲线。从图中可以看出, 前

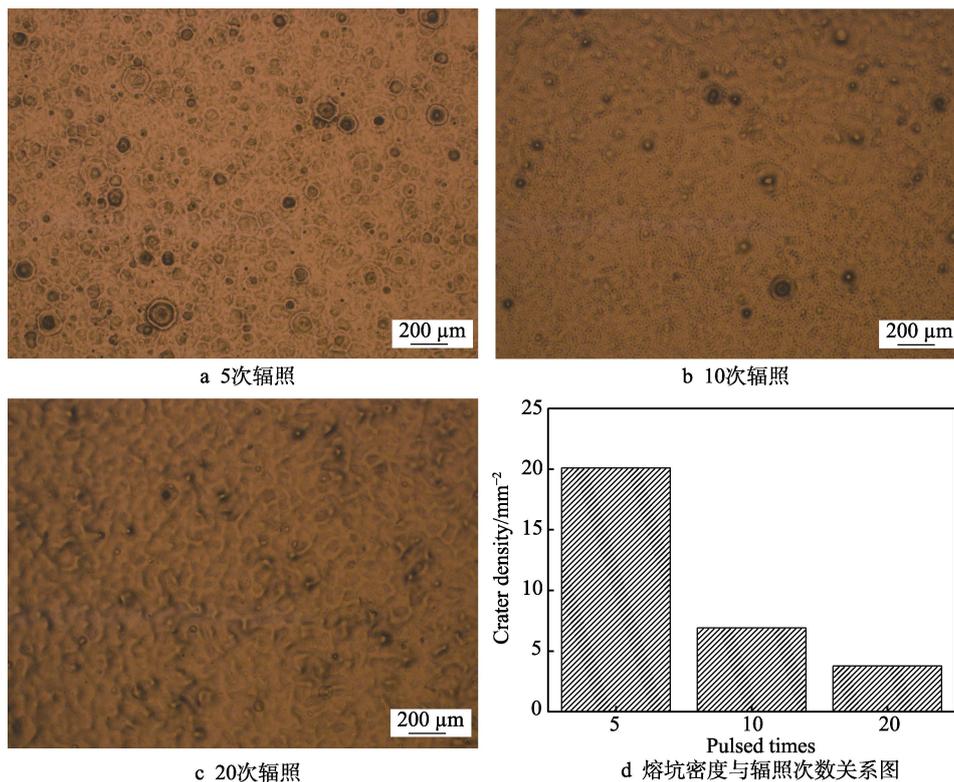


图3 辐照表面光镜照片与熔坑密度

Fig.3 Metallographic morphology and melting pit density of irradiated surface: a) 5 times of irradiation; b) 10 times of irradiation; c) 20 times of irradiation; d) relationship between melting pit density and irradiation times

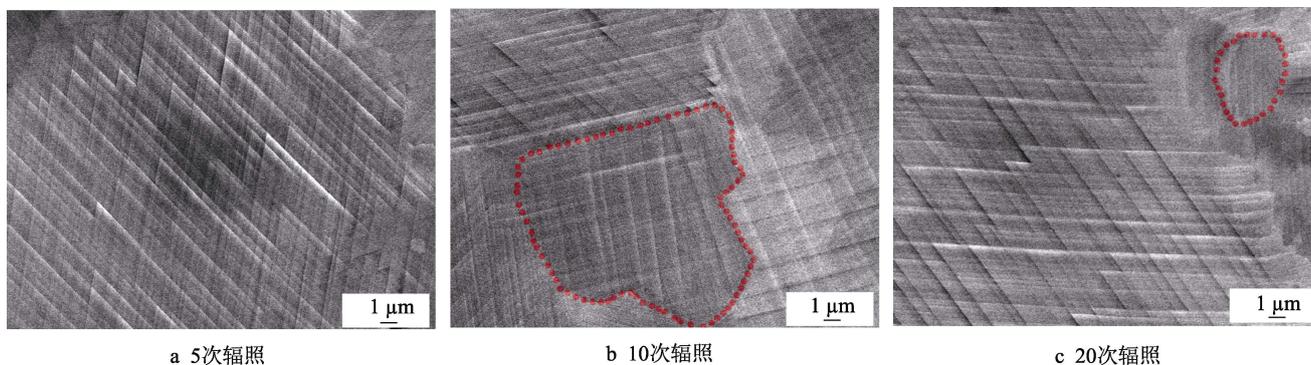


图4 HCPEB 辐照样品的截面扫描图像

Fig.4 SEM images for cross section of irradiated samples by HCPEB: a) 5 times of irradiation; b) 10 times of irradiation; c) 20 times of irradiation

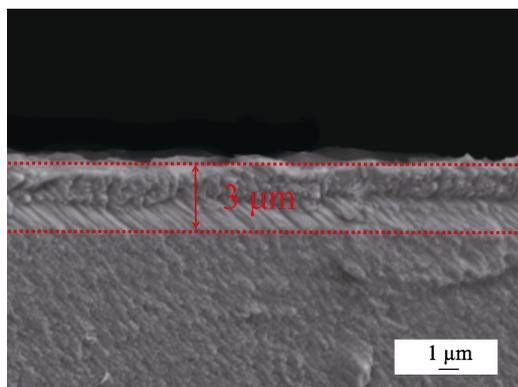


图5 HCPEB 辐照 20 次样品的截面扫描图像
Fig.5 SEM image for cross section of the sample irradiated for 20 times

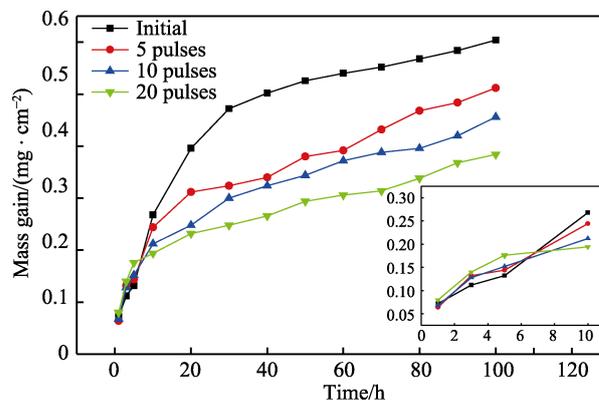


图6 850 °C 下不同辐照次数 GH80A 合金试样氧化增重曲线
Fig.6 Oxidation weight gain curves of GH80A alloy sample irradiated for different times at 850 °C

5 h, 辐照样品的氧化速率大于原始样品, 说明氧化初期辐照样品表面氧化膜形成速率较快。5 h 氧化后, 各样品氧化增重曲线均呈抛物线趋势, 但相对于原始样品, 辐照样品增重速率明显降低, 且随着辐照次数的递增, 氧化增重速率逐渐减小, 说明随着辐照次数的增加, 合金的抗高温氧化能力逐步提高。在 850 °C 下氧化 100 h 后, GH80A 原始样品和辐照 20 次样品增重分别为 0.604、0.384 mg/cm², 这意味着 HCPEB 辐照 20 次后, 样品的抗高温抗氧化性提高了 35% 以上。

根据图 6 所示的氧化动力学结果, 选择原始样品和 20 次辐照处理后的样品进行抗高温氧化性能分析。图 7 为 GH80A 合金氧化 100 h 后的 XRD 分析。由图可知, 原始样品表面氧化物组成较为复杂, 氧化产物主要为 Cr₂O₃, 除此之外, 还生成了 NiCr₂O₄、TiO₂、CrO₃ 及 NiO 等产物。相比之下, 20 次辐照样品衍射峰组成则简单得多, 主要以 Cr₂O₃ 和少量的 TiO₂ 为主。

图 8 为 HCPEB 处理前后的样品氧化 1 h 后的表面氧化膜形貌。图 8a 显示, 原始样品氧化 1 h 后, 表面氧化膜并不均匀, 局部区域甚至还未形成。对已经形成的氧化膜区域 A 进行 EDS 分析可知, 其中 O、Cr、Ni 含量较高(表 2), 说明此时氧化膜主要以 Cr-Ni-O 混合氧化物为主。相比较而言, 20 次辐照样样品(图 8b)

表面形成的氧化膜将基体完全覆盖, 更加完整、致密且连续。从能谱分析看出(区域 B), 氧化膜中 Al、Cr、Ni 含量相对较高, 依旧以混合氧化物为主。

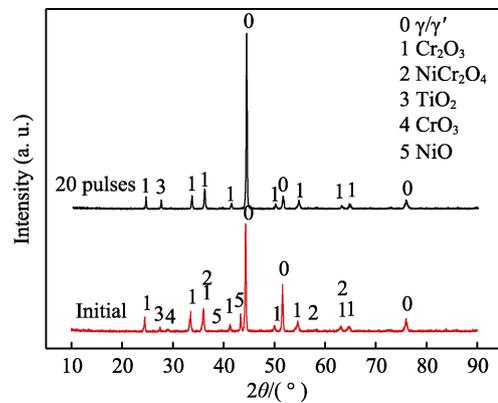


图 7 HCPEB 辐照前后的 GH80A 合金样品在 850 °C 氧化 100 h 后的 XRD 图谱
Fig.7 XRD patterns of GH80A alloy sample oxidized at 850 °C for 100 h before and after HCPEB irradiation

图 9 是在 850 °C 下 3602-高温氧化 100 h 后, 原始样品及 20 次辐照样品的表面 SEM 形貌图及 EDS 分析图。表 3 为图 9 中 A、B、C 点成分分析。如图 9a 所示, 原始样品表面氧化较为严重, 表面氧化产物十

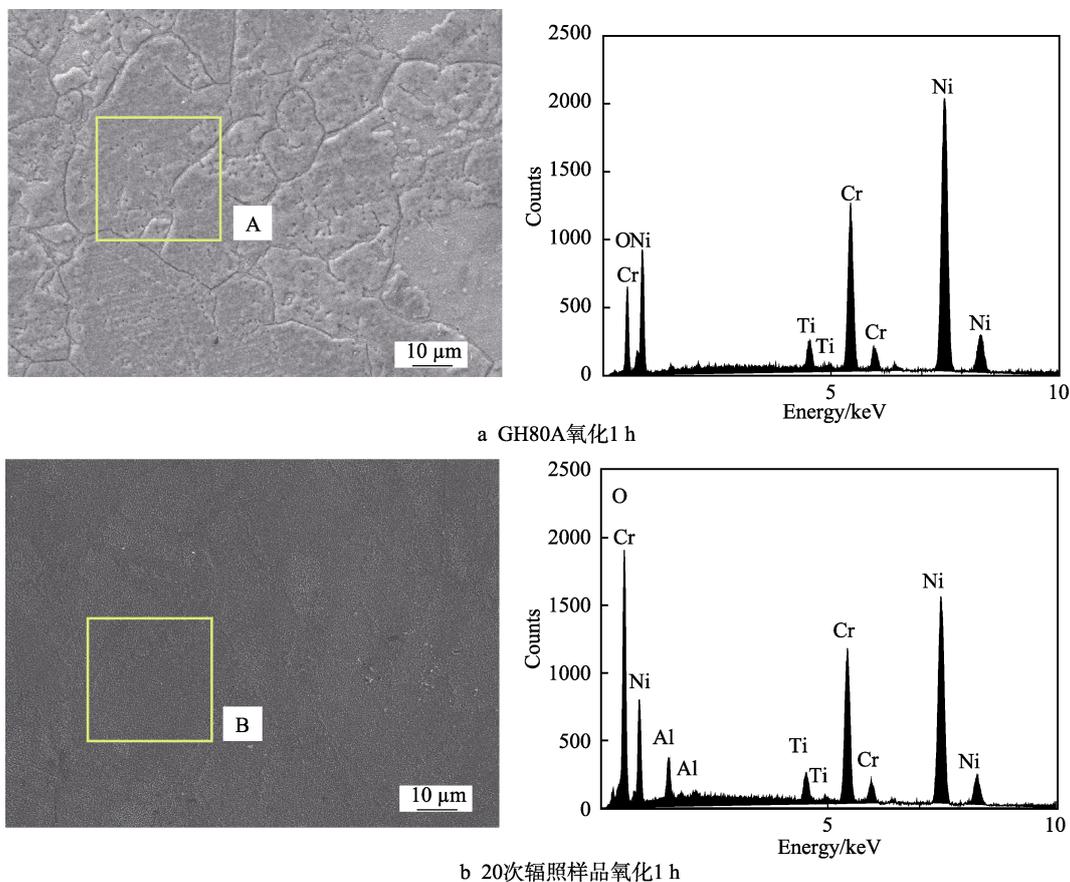


图 8 原始样品和 HCPEB 辐照 20 次样品在 850 °C 氧化 1 h 后的表面形态扫描照片及 EDS 分析图
Fig.8 SEM images and EDS analysis of original sample and 20-pulsed sample by HCPEB after 1-hour oxidation at 850 °C: a) GH80A oxidized for 1 h; b) 20-pulsed sample oxidized for 1 h

表2 图8中A、B点成分分析
Tab.2 Component analysis of points A and B in Fig.8

Points	wt. %				
	O	Al	Ti	Cr	Ni
A	14.08	—	2.29	19.02	64.60
B	15.39	4.36	2.47	19.17	58.61

分不均匀,边缘处氧化物较为致密。对其进行 EDS 分析可知(区域 A),其 Ti、Cr、Ni 含量较高,结合 XRD 分析推测,此时氧化物主要为 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 NiO 和 NiCr_2O_4 (NiO 会和浓度比较高的 Cr_2O_3 发生固相反应,生成 NiCr_2O_4 ,即 $\text{NiO(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} = \text{NiCr}_2\text{O}_4\text{(s)}$ ^[12])。中心区域相对较为疏松,对该区域进行放大,如图 9c 所示。该处氧化物内部存在大量孔隙,结合 EDS 和 XRD 结果分析可知(区域 B),该处氧化物 Cr 含量较高,可能是由于所形成 Cr_2O_3 在高温下挥发所致,

其产物主要为 CrO_3 ^[17-19]、 TiO_2 和 NiCr_2O_4 。由图 9b 可以看出,20 次辐照样表面氧化膜十分完整、致密。图 9d 是图 9b 局部区域(红框内)的放大照片,可见氧化膜主要由颗粒状氧化物紧密堆垛而成,并未见明显的疏松、多孔形貌。对氧化产物进行 EDS 分析(区域 C),其主要由 Cr、Ti 及 O 构成,Ni 的含量微乎其微,说明此时氧化产物主要为 Cr_2O_3 和 TiO_2 。

为了深入研究氧化膜的形成机制,本文给出了原始样品和 20 次辐照样在 850 °C 氧化 100 h 后的截面 SEM 照片及 EDS 线扫描分析结果。由图 10a 可知,原始样品氧化 100 h 后,氧化膜厚度和成分都十分不均匀,氧化膜厚度高达 10 μm,其主要由外层 TiO_2 + 内层 Cr_2O_3 及少量的 Ni-Cr-O 混合氧化物构成。氧化膜以下区域还出现较为严重的内氧化现象,内氧化产物主要为 TiO_2 和 Al_2O_3 。此外,局部区域出现严重的

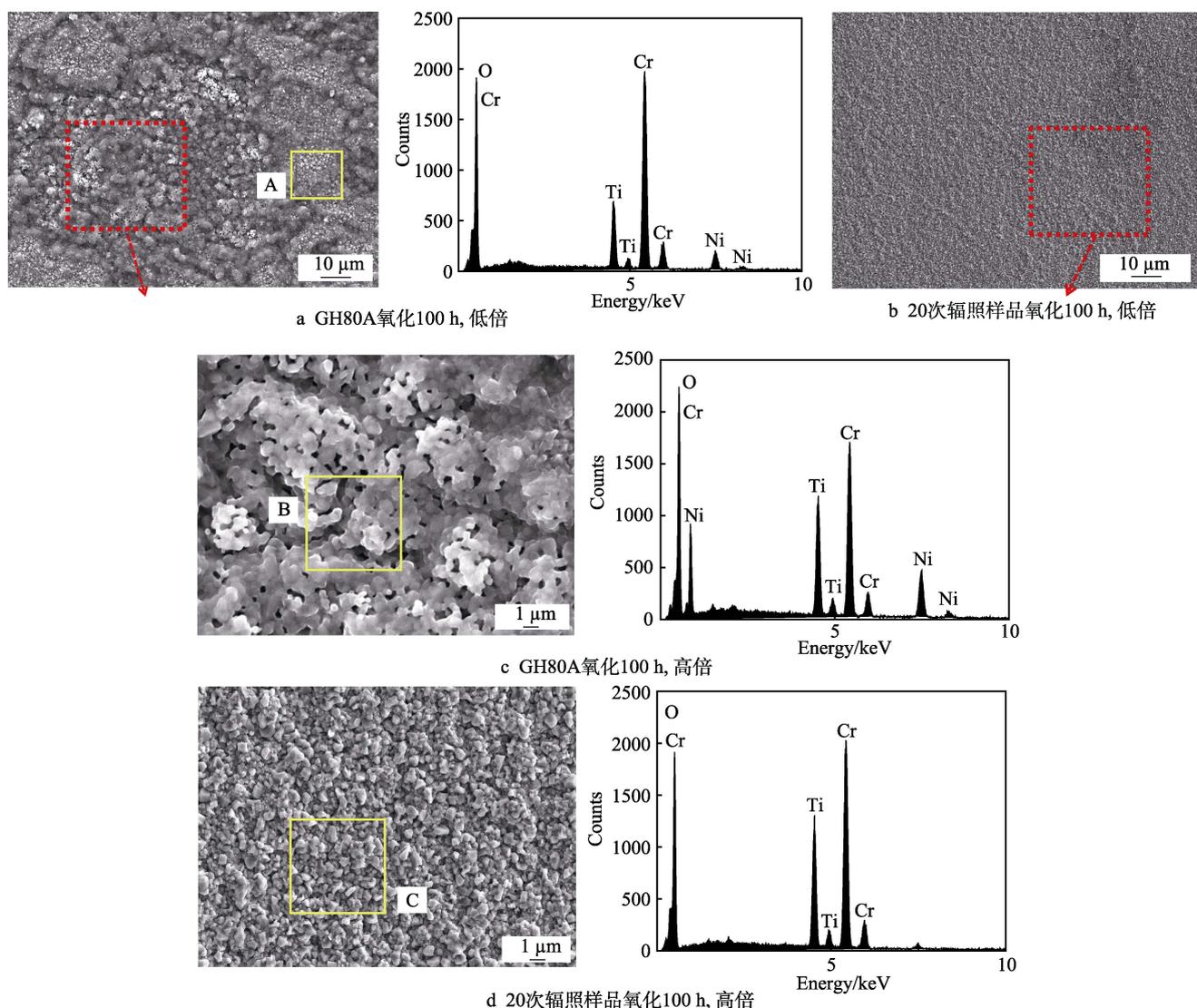


图9 原始样品和 HCPEB 辐照 20 次样品在 850 °C 氧化 100 h 后的表面扫描照片及 EDS 分析图
Fig.9 SEM images and EDS analysis of original sample and 20-pulsed sample by HCPEB after 100-hour oxidation at 850 °C: a) low-magnification image of GH80A after 100-hour oxidation; b) low-magnification image of 20-pulsed sample after 100-hour oxidation; c) high-magnification image of GH80A after 100-hour oxidation; d) high-magnification image of 20-pulsed sample after 100-hour oxidation

表 3 图 9 中 A、B、C 点成分分析
Tab.3 Component analysis of points A, B and C in Fig.9
wt.%

Points	O	Ti	Cr	Ni
A	18.70	17.61	44.16	19.53
B	16.50	10.17	46.32	27.01
C	24.38	18.22	54.86	2.54

开裂现象(白色箭头所示),说明此时生成的 Cr_2O_3 连续性与致密性较差,并且 Cr_2O_3 挥发生成了 CrO_3 , 对基体的保护作用有限。

相比而言,20 次辐照处理后的样品氧化 100 h 后生成了平整、连续且致密的氧化膜,氧化膜覆盖了基体的整个表面,并且厚度及成分都较为均匀,如图 10b 所示。其平均厚度约为 $3\ \mu\text{m}$,远小于原始样品。结合表面氧化产物(图 9b)与线扫描结果(图 10b)可知,20 次辐照样品的氧化膜主要为外层 TiO_2 +内层 Cr_2O_3 构成。同时,氧化膜以下区域还生成了具有“钉楔”状结构的 Al_2O_3 内氧化产物。

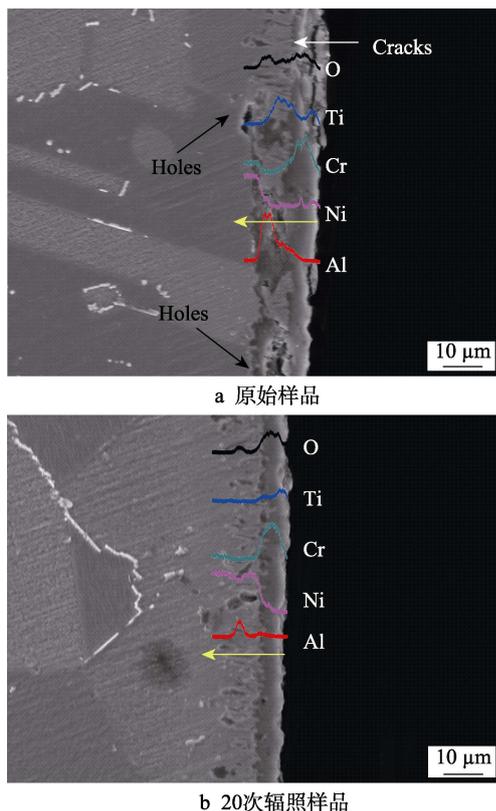


图 10 原始样品和 20 次辐照样在 $850\ ^\circ\text{C}$ 氧化 100 h 后的截面 SEM 照片及线扫描 EDS 图

Fig.10 SEM images and EDS pattern for cross section of original sample and 20-pulsed samples after 100 h oxidation at $850\ ^\circ\text{C}$: a) original sample; b) 20-pulsed sample

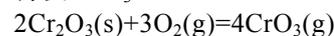
2.4 讨论

氧化膜的稳定性是指在氧化条件下,氧化膜不发生熔化、分解、挥发及开裂和剥落等现象^[16]。一般认

为,金属表面形成连续致密且稳定生长的氧化膜,标志着其具有较高的抗氧化性能。氧化膜的形成与生长主要受基体中金属元素和氧所形成的氧化物种类及元素扩散速率的影响。对于低 Al (1.42%) 高 Cr (19.25%) 的 GH80A 合金而言,其形成的保护性氧化膜主要为 Cr_2O_3 ^[17]。在氧化初期,空气中的氧在高温合金表面快速吸附,处于界面处的各金属元素都可以自由地与氧发生反应从而生成复杂的氧化物,此时氧化主要以表面反应为主,表现出氧化膜快速增长。随着氧化时间继续延长,氧化膜的生长则开始表现出较强的选择性氧化能力,由于 GH80A 中 Cr 含量较高,Cr 元素则体现出其较强的择优趋势,此时氧化膜的生长转变为由元素扩散控制。

相对于原始样品而言,HCPEB 轰击样品的表面不管是组织,还是成分,均匀性都更好,这为氧化膜连续致密地生长提供了较好的先决条件。此外,HCPEB 处理后,样品表面形成了大量的位错滑移带,说明表层的位错密度显著提高;并且晶粒尺寸明显细化,这类结构缺陷为 Cr 原子提供了大量的扩散通道,其结果相当于增加了 Cr 元素的扩散系数,因此形成 Cr_2O_3 保护性氧化膜的临界浓度势必会有所降低,这便进一步加速了 Cr 元素的选择性氧化。与此同时,表面的高能态为 Cr 原子向表面扩散提供了较大的驱动力。因此,氧化 1 h 后,辐照样表面氧化膜便能在短时间内快速形成;相比之下,原始样品氧化膜则较为不均匀。此时界面处有较高含量的氧,氧化膜的生长受界面化学反应控制,因此除 Cr_2O_3 以外,原始样品和辐照样表面都形成了 Cr-Ni-O 混合氧化物。随着氧化反应的继续,Cr 元素优先扩散,此时两种样品表面均以 Cr_2O_3 氧化膜为主。

在高氧压和高温条件下,Cr 容易氧化生成 Cr_2O_3 ,但 $850\ ^\circ\text{C}$ 以上时, Cr_2O_3 会与 O_2 发生反应,形成挥发性物质 CrO_3 ^[18-20]:



Cr_2O_3 一旦产生挥发,所生成的氧化产物则变得疏松、多孔,这会使 Cr 的消耗量急剧增加,且生成的氧化产物也不具备保护性。

对于原始样品而言,氧化 100 h 后,表面氧化膜局部区域疏松多孔。XRD 探测也显示有 CrO_3 生成,且样品内氧化现象严重,说明此时 Cr_2O_3 挥发较为严重,氧化膜失稳变得疏松,不再具有保护作用,因此氧化膜中生成较多富含 Ni 的氧化物。而 HCPEB 处理后,由于 Cr 元素扩散通道及扩散驱动力都有所增加,一方面促使辐照样在很短的时间就能形成连续致密的氧化膜;另一方面,在 $850\ ^\circ\text{C}$ 下恒温氧化 100 h 后仅消耗了很少的 Cr 元素,辐照样基体中 Cr 呈现高浓度状态,即使氧化膜发生破坏,Cr 会快速补给用于修复保护性氧化膜 Cr_2O_3 。而原始样品随着 Cr_2O_3 的挥发,Cr 元素被大量消耗,基体中 Cr 呈现低浓度

状态,氧化膜发生破坏后,无法修复生成致密的 Cr_2O_3 保护膜。

此外,样品在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温氧化 100 h 后,氧化膜最表层都有 TiO_2 生成。 Ni-Cr-Al-Ti 多元合金的氧化过程既受动力学控制,又受热力学控制^[21]。从氧化动力学角度来看,合金中 Ti 的质量分数为 2.46%,是含量第三高的元素;从氧化热力学角度来看,根据金属氧化反应的 $\Delta G^\ominus -T(\text{Ellingham})$ 图^[22]可知 $1/3 \Delta G^\ominus \text{Al}_2\text{O}_3 < 1/2 \Delta G^\ominus \text{TiO}_2 < 1/3 \Delta G^\ominus \text{Cr}_2\text{O}_3$, TiO_2 生成的吉布斯自由能很小,因此氧化膜组成中必然会含有 TiO_2 。但是,原始样品氧化生成的 TiO_2 膜并不连续,内应力较大,这便加速了合金的氧化及开裂。而 20 次辐照样品氧化生成的 TiO_2 连续且致密,连续致密的 TiO_2 会抑制 Cr_2O_3 的挥发^[23],对基体起到保护作用。此外,20 次辐照样品的氧化膜的下方还形成许多具有“钉铆”状结构的 Al_2O_3 内氧化物,根据文献^[21]可知,“钉铆”状 Al_2O_3 可以有效地增加氧化膜与基体之间的结合力,使得氧化膜不易脱落。综上所述,HCPEB 处理后,样品的抗高温氧化性能明显提高。

3 结论

1) HCPEB 辐照后材料表层出现熔坑,熔坑密度随脉冲次数的增加而显著降低;表层形成了致密完整的重熔层结构,20 次辐照样品表面的重熔层厚度达到 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。此外,辐照可诱发强烈的塑性变形,形成大量的交滑移位错带结构,使晶粒得到明显细化。

2) HCPEB 辐照前后的 GH80A 合金在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下的氧化动力学遵循抛物线规律,且随辐照次数的增加,氧化增重逐渐减小,20 次辐照样品抗高温氧化能力提高了 35% 以上。

3) 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下恒温氧化 1 h 后, GH80A 原始样品表面氧化膜并未完全形成,均匀性较差,20 次辐照样品的氧化膜十分连续且致密。HCPEB 处理前后,氧化物均由 Ni-Cr-O 混合氧化物构成。

4) 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下恒温氧化 100 h 后,原始样品表面 Cr_2O_3 氧化膜发生挥发,连续性差,孔洞明显,出现开裂与剥落,甚至发生严重的内氧化;HCPEB 辐照样品表面氧化膜十分连续且致密,主要由外层 TiO_2 和内层 Cr_2O_3 构成,抗高温氧化能力大幅度提高。

参考文献:

[1] 张宏,李久楷,刘永杰,等. GH80A 镍合金电子束焊接接头旋转弯曲高周疲劳行为研究[J]. 工程科学与技术, 2017, 49(4): 188-195.
ZHANG Hong, LI Jiu-kai, LIU Yong-jie, et al. Research on rotary bending high cycle fatigue behavior of the electron beam welding joint for GH80A nickel alloy[J]. Advanced engineering science, 2017, 49(4): 188-195.

[2] YU Q Y, DONG J X, ZHANG M C, et al. Influence of heat treatments on microstructures and properties of GH80A superalloy for buckets of USC steam turbines[J]. Rare metal materials & engineering, 2013, 42(7): 1507-1512.

[3] 张鹏,杨凯,朱强,等. 微量元素对镍基高温合金微观组织与力学性能的影响[J]. 精密成形工程, 2018, 10(2): 1-6.
ZHANG Peng, YANG Kai, ZHU Qiang, et al. Effect of microelement on microstructure and mechanical property of nickel-base superalloy[J]. Netshape forming engineering, 2018, 10(2): 1-6.

[4] 马静,孟凡曼. 电沉积-热解法制备的 Al_2O_3 薄膜的抗高温氧化性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2015, 36(4): 413-418.
MA Jing, MENG Fan-man. Research on oxidation resistance of Al_2O_3 thin film prepared by electrodeposition-pyrolysis[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(4): 413-418.

[5] 岳增武. 喷丸与沉积稀土氧化物涂层对 Fe-Cr 耐热钢高温氧化性能的影响[D]. 济南: 山东大学, 2011.
YUE Zeng-wu. Effect of shot peening and deposition of rare earth oxide coating on high temperature oxidation performance of Fe-Cr heat resistant steel[D]. Jinan: Shandong University, 2011.

[6] BAI Y C, HUA Y C, ZHEN R, et al. Cyclic oxidation resistance of In718 superalloy treated by laser peening[J]. Journal of Wuhan University of Technology (materials science edition), 2015, 30(4): 808-812.

[7] 李生志,李玉海,许婷婷. 高速钢 M2 强流脉冲电子束表面改性研究[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 24-26.
LI Sheng-zhi, LI Yu-hai, XU Ting-ting. Surface modification of high-speed steel M2 by HCPEB[J]. Surface technology, 2009, 38(6): 24-26.

[8] ZHANG K M, YANG D Z, ZOU J X, et al. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(6): 3096-3102.

[9] HAN Z Y, HAN J, JING Z Z, et al. Surface microstructure of nanoaluminized CoCrAlY coating irradiated by HCPEB [J]. Journal of nanomaterials, 2016(4): 1-8.

[10] 何吉东,高波,胡亮,等. 电子束对稀土铝硅合金表面形貌及硬度的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 153-158.
HE Ji-dong, GAO Bo, HU Liang, et al. Effects of HCPEB on morphology and hardness of Al-Si alloy with rare earth element[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 153-158.

[11] CAI J, GUAN Q F, YANG S, et al. Microstructural characterization of modified YSZ thermal barrier coatings by high-current pulsed electron beam[J]. Surface & coatings technology, 2014, 254(18): 187-194.

[12] LV P, SUN X, CAI J, et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of nickel base alloy GH4169 irradiated by high current pulsed electron beam[J]. Surface & coatings technology, 2016, 309: 401-409.

- [13] 孙伶俐, 何声馨, 李延民, 等. 基于表面形貌的裂纹萌生阶段滑移带表征[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 240-244.
SUN ling-li, HO Hsin-shen, LI Yan-min, et al. Surface roughness based characterization of slip band for damage initiation[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 240-244.
- [14] GE T T, DONG J X, ZHANG M C, et al. Microstructure characteristics of GH80A superalloy and thermodynamic calculation on precipitated phases[J]. Rare metal materials and engineering, 2011, 40(7): 1178-1183.
- [15] 杨盛志, 王晓彤, 李艳, 等. 强流脉冲电子束作用下镍基高温合金 GH4169 的微观结构及腐蚀性能[J]. 机械工程学报, 2015, 51(12): 50-56.
YANG Sheng-zhi, WANG Xiao-tong, LI Yan, et al. Microstructure and corrosion resistance on the surface of nickel-based superalloy GH4169 treated by high-current pulsed electron beam[J]. Journal of mechanical engineering, 2015, 51(12): 50-56.
- [16] 张向东. 强流脉冲电子束钛基和镍基合金表面改性[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
ZHANG Xiang-dong. Surface modification of Ti- and Ni-base alloys by high current pulsed electron beam[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [17] 王宏宇. 纳米颗粒增强 NiCoCrAlY 激光熔覆涂层制备及其特性研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
WANG Hong-yu. Research on preparation and characteristics of NiCoAlY laser clad coatings reinforced by nanoparticles[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010.
- [18] EBBINGHAUS B B. Thermodynamics of gas phase chromium species: the chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes[J]. Combustion & flame, 1993, 93(1-2): 119-137.
- [19] IŽDINSKÝ K, IVAN J, ZEMÁNKOVÁ M, et al. Microstructure of plasma sprayed NiCrAlY coating isothermally exposed at 850 °C for 1, 10 and 100 hours[J]. Kovove materialy, 2001, 39(5): 316-330.
- [20] 苏义祥, 代英秋, 张媛媛, 等. Te 对 Ni-Cr 合金高温抗氧化性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2012, 38(1): 1-4.
SU Yi-xiang, DAI Ying-qiu, ZHANG Yuan-yuan, et al. Effect of Te on high-temperature oxidation resistance of Ni-Cr alloy[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2012, 38(1): 1-4.
- [21] 朱力钢. 激光直接堆积成形镍基高温合金及其抗高温氧化性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
ZHU Li-gang. Laser direct metal deposition (DMD) of Ni-based superalloy and its high temperature oxidation resistance[D]. Hangzhou: Zhejiang university of technology, 2010.
- [22] PANG Q, WU G H, XIU Z Y, et al. Microstructure, oxidation resistance and high-temperature strength of a new class of 3D open-cell nickel-based foams[J]. Materials characterization, 2012, 70(4): 125-136.
- [23] 刘莉. 微观结构对镍基高温合金腐蚀行为影响的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2007.
LIU Li. The influence of micro-structure on a Ni-based super alloy's corrosion behaviors[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2007.