

HP40 合金表面原位制备复合氧化层

颜 磊, 刘京雷, 徐 宏, 任衍伦

(华东理工大学 机械与动力工程学院 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 采用原位氧化法于 H_2 和水蒸汽形成的低氧分压环境中, 在 HP40 合金表面制备复合氧化膜。用 XRD、EDS 和 SEM 分别表征合金表面氧化膜的物相、成分、形貌, 以及在氧化层截面上各组元的线和面分布状态。结果表明, 随着制备温度的升高, 合金表面 $MnCr_2O_4$ 尖晶石逐渐增加, 其形貌由针状逐渐变为颗粒状, 颗粒尺寸小于 $1\ \mu m$; 氧化膜的总厚度为 $7\ \mu m$, 由外向内分别为 $MnCr_2O_4$ 尖晶石、 Cr_2O_3 和 SiO_2 3 层。

关键词: HP40 合金; 原位氧化法; 低氧分压

中图分类号: TG132.3

文献标志码: A

In-situ preparation of compound oxidation scales on HP40 alloy

YAN Lei, LIU Jing-lei, XU Hong, REN Yan-lun

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Mechanical and Power Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Compound oxide scales were in-situ prepared on the surface of HP40 alloy in the H_2 /steam atmosphere with low oxygen partial pressure at 900–1 200 °C. Then, the oxide scales on HP40 alloy were characterized by SEM, EDS and XRD. The results show that the quantity of $MnCr_2O_4$ spinel of the scale increases with the heat treating temperature increasing, while the morphologies of the scale change from acicular to granulate. The size of spinel granules on the surface is smaller than $1\ \mu m$. The total thickness of the formed oxide scales is about $7\ \mu m$, which can be characterized as three layers, i.e., the outer $MnCr_2O_4$ spinel layer, the middle Cr_2O_3 rich layer, and the most inner SiO_2 layer, respectively.

Key words: HP40 alloy; in-situ oxidation; low oxygen pressure

高铬镍合金材料由于其优异的综合性能被广泛用于高温和腐蚀环境中。在固体燃料电池(SOFC)中, 部分铁素体不锈钢由于制造成本低、导电和导热性高被用作连接材料^[1]以替代陶瓷材料; 在石油化工业中, HP40 等合金因其优异的高温力学和抗腐蚀性能被用来制备乙烯裂解炉管^[2]; 在核电工业中, 一些镍基超级合金被考虑用作高温结构件, 如中间换热器和高温气体输送管道^[3]。这些材料在服役过程中常常面临着苛刻条件: 高温、氧化、渗碳或脱碳。例如在 SOFC 中, 高温氧化导致部件尺寸变化和质量损失引起密封问题, 并且会在材料表面生成导电率低的 Cr_2O_3 氧化层。特别是在 SOFC 工作时, Cr_2O_3 会被进一步氧化

为挥发性高的六价铬氧化物 CrO_3 及氢氧化物 $CrO_2(OH)_2$ ^[4], 降低电池的性能。在乙烯裂解过程中, 裂解炉管内表面的渗碳和结焦会阻碍热量的传递、降低产率以及缩短炉管寿命, 从而制约装置长周期正常运行, 而且 Fe、Ni 元素本身就是催化结焦的催化剂^[5]。

目前, 在合金表面制备尖晶石涂层是有效解决此类问题的手段之一。在合金表面覆盖一层尖晶石结构, 可以将合金基体与外界环境隔开, 以避免基体进一步被腐蚀。无论是在氧化还是渗碳环境中, 尖晶石结构都比 Cr_2O_3 稳定, 且不易分解^[6]。QU 等^[7]采用粉末烧结法制备出了一系列的 Mn-Cr、Ni-Cr 和 Co-Cr 尖晶石, 对其性能研究结果表明, 与 Cr_2O_3 相比, 此类尖

基金项目: 教育部博士点基金项目(20110074110009), 上海市教委曙光跟踪计划项目(10GG66)

收稿日期: 2012-05-11; 修订日期: 2012-09-22

通信作者: 刘京雷, 副教授, 博士; 电话: 021-64251315; 传真: 02164253810; E-mail: ljlei@ecust.edu.cn

晶石结构热膨胀系数与合金基体的差异更小, 电阻率更低, 抗氧化性更强。Nova 化学公司^[8]的 ANK 400 抑制结焦技术, 利用混合气体对炉管进行表面氧化处理, 在内表面制备了一层 $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.5 \leq x \leq 2$) 的尖晶石层。该技术在工业运用过程中取得显著效果: 炉管第 1 次清焦周期最长可达 450 d, 是普通炉管的 10 倍; 在第 4 次运行中, 清焦周期仍超过 150 d。

目前, 尖晶石的制备方法主要侧重于粉末烧结法, 在低氧分压中原位氧化法制备 MnCr_2O_4 尖晶石及其形成机理的报道较少。为此, 本文作者在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛所形成的低氧分压条件下, 在 HP40 合金试样表面制备出复合氧化层: 外层 MnCr_2O_4 尖晶石抗氧化层、中间 Cr_2O_3 修复层和 SiO_2 扩散障层, 并探讨各层形成机理和作用。

1 实验

1.1 氧化试验

试验所用 HP40 合金成分见表 1, 将合金线切割为 $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的试样, 用 180 号至 800 号碳化硅砂纸依次打磨并抛光, 然后用丙酮在超声中洗净备用。

试验装置图如图 1 所示, 氧化炉为 OTF-1700 管式炉。水浴槽温度为 20°C , 此温度下进入到反应炉中的混合气体中水蒸汽的含量为 2%。氧化温度分别为

表 1 HP40 合金成分

Table 1 Chemical composition of HP40 alloy (mass fraction, %)

Ni	Cr	C	Si	
34.0–37.0	24.0–27.0	0.34–0.37	<2	
Mn	Nb	S	P	Fe
<0.50	<3.0	<0.03	<0.03	Bal.

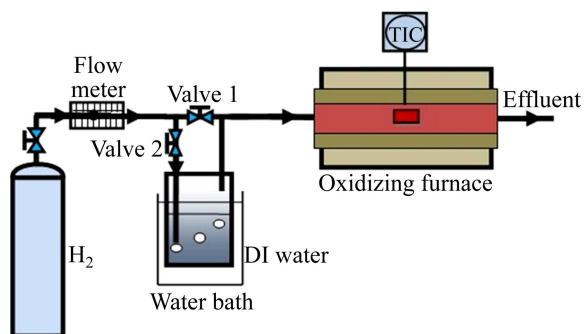


图 1 氧化试验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of oxidizing test apparatus

900、1 000、1 100 和 1 200 $^\circ\text{C}$ 。升温前, 只打开阀门 1, 待装置中空气排尽后, 只打开阀门 2, 并将 H_2 的流量调至 50 mL/min, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 至预定温度后保温 10 h, 然后在氢气中随炉冷却。

1.2 氧化层的表征

采用金相显微镜对 HP40 合金试样原始组织进行观察, 采用 XRD 和 EDS 对氧化膜进行物相和成分进行分析, 采用 SEM 对氧化膜的形貌进行表征, 采用 EDS 线扫描和面扫描分析试样截面上元素分布及含量的变化。采用显微硬度计测量基体和氧化层的显微硬度, 选用载荷为 300 N, 保持时间为 40 s, 结果取 10 次的平均值。

2 结果与讨论

2.1 HP40 合金试样原始组织

试样金相组织(王水腐蚀)如图 2 所示。试验所用的 HP40 合金, 属于离心铸造用钢管, 缓慢冷却时, 室温微观组织应是奥氏体+共晶体($r+\text{M}_{23}\text{C}_6$), 但由于离心铸造冷却的速度很快, 凝固为非平衡过程, 使得先结晶的 M_7C_6 型碳化物来不及转变成 M_{23}C_6 型碳化物。因此, 在室温下铸态组织只能是过饱和的奥氏体+共晶体($r+\text{M}_{23}\text{C}_6+\text{M}_7\text{C}_6$), 共晶碳化物主要有骨架状和块状两种形态, 骨架状分布在晶界上, 块状分布在枝晶间^[2]。

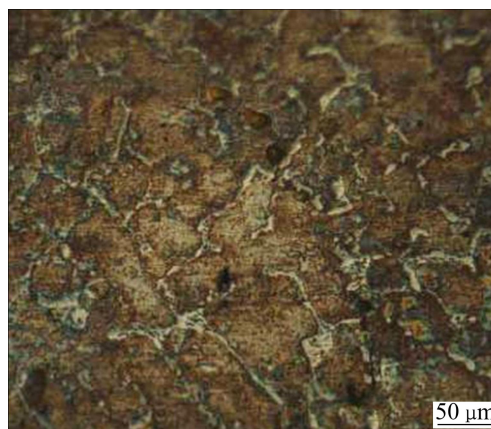


图 2 HP40 合金试样的金相组织

Fig. 2 Metallurgical structure of HP40 alloy

2.2 氧化压的计算

合金的高温氧化过程非常复杂, 首先发生氧在金属表面的吸附, 其后发生氧化物形核, 晶核沿横向生

长形成连续的薄氧化膜, 氧化膜沿着垂直于表面方向生长使其厚度增加^[9]。其他条件一定时, 合金在不同的氧分压会发生选择性的氧化^[10-11]。由 Ellingham-Richardson^[9]图可知, 在一定的氧分压范围内, Fe、Ni、Cr 和 Mn 形成的氧化物分别是 FeO、NiO、Cr₂O₃ 和 MnO。当温度一定时, Mn、Cr 形成其氧化物所需的氧分压比 Fe、Ni 低得多。如果氧分压位于 FeO、NiO 与 Cr₂O₃、MnO 之间时, 便会发生选择性氧化, 合金中只有 Mn、Cr 氧化物生成。最后 Mn、Cr 氧化物通过进一步的固相反应生成 Mn_xCr_{3-x}O₄ 尖晶石结

构^[12]。
根据热力学数据^[13], 不同温度下 H₂/H₂O 混合气体的氧分压以及不同氧化物的分解压如表 2 所列。

2.3 表面氧化层形貌与温度的关系

不同温度下氧化 10 h 后, 在 HP40 合金表面生成的氧化层的表面形貌如图 3 所示。由图 3 可见, 当氧化温度为 900 ℃时, 试样表面主要为针状的氧化物, 随着温度的升高, 针状氧化物逐渐减少, 颗粒状氧化物逐渐增多(见图 3(b))。由图 3(c)可以清楚地看到, 针

表 2 不同温度对应的氧分压

Table 2 Oxygen partial pressure at different temperatures

Oxide	Oxygen partial pressure/Pa			
	900 ℃	1 000 ℃	1 100 ℃	1 200 ℃
FeO	3.393×10^{-18}	2.668×10^{-16}	1.101×10^{-14}	2.714×10^{-13}
NiO	8.631×10^{-13}	3.777×10^{-11}	9.472×10^{-10}	1.532×10^{-8}
H ₂ /H ₂ O	1.985×10^{-20}	1.099×10^{-18}	3.414×10^{-17}	6.693×10^{-16}
Cr ₂ O ₃	4.479×10^{-25}	1.802×10^{-22}	5.987×10^{-20}	2.402×10^{-18}
MnO	2.352×10^{-27}	1.173×10^{-24}	1.436×10^{-22}	1.241×10^{-20}

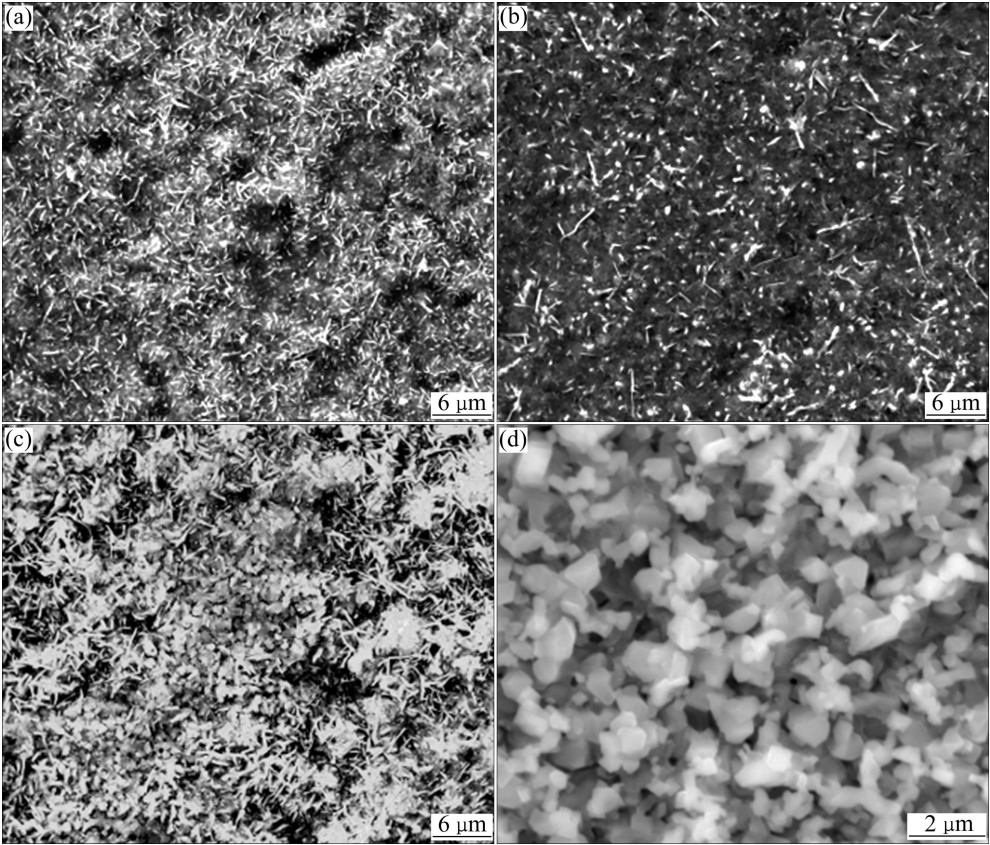


图 3 不同氧化温度下 HP40 合金表面氧化层的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of oxide scale surface of HP40 alloy oxidized for 10 h at different temperatures: (a) 900 ℃; (b) 1 000 ℃; (c) 1 100 ℃; (d) 1 200 ℃

状的尖晶石中间有颗粒状的尖晶石出现。当氧化温度为 1 200 °C 时, 试样表面被致密、颗粒状的氧化物所覆盖, 颗粒尺寸小于 1 μm , 外形较为规则(见图 3(d))。表面氧化层物相截面分析

图 4 所示为不同氧化温度下 HP40 合金表面氧化层的 XRD 谱。由图 4 可见, 在不同的氧化温度下, 试样表面的氧化层由 MnCr_2O_4 和 Cr_2O_3 组成。图 5 所示为氧化温度分别从 900 °C 到 1 200 °C 时试样表面的 EDS 谱。由图 5 可见, 在 900 °C 时, 试样表面含有少量 Ni 元素, 但随着温度的升高, Ni 元素逐渐消失; 在 1 200 °C 时, 试样表面主要只有 O、Cr 和 Mn 元素, Cr 和 Mn 的原子比约为 2.8, 表明在试样表面生成了富 Mn 层。物相和截面分析表明, HP40 合金经低氧分压高温氧化处理后, 试样表面的形成了一层富 Cr、Mn 贫 Fe、Ni 的氧化层。

由以上分析可知, 氧化层的最外层是 MnCr_2O_4 尖晶石层, 其下层为 Cr_2O_3 层, 与文献[14–15]结果相类似。这种结构形成的主要原因是, 不同的金属氧化物在低氧分压下的稳定性不同, 从而使合金发生了选择

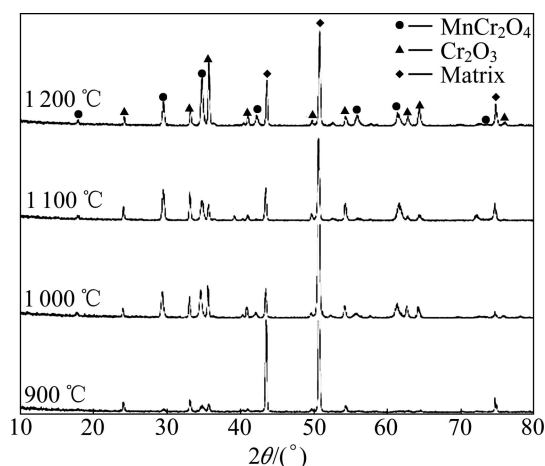


图 4 不同氧化温度下 HP40 合金表面氧化层的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of oxide scale on HP40 alloy oxidized at different temperatures

性氧化。具体反应过程可能如下: 首先, 在 H_2 和 H_2O 气氛中进行氧化时, 发生了形成具有氧化性—OH 或者 O 原子(氧化剂)的中间反应^[16], 试样表面的 Mn、

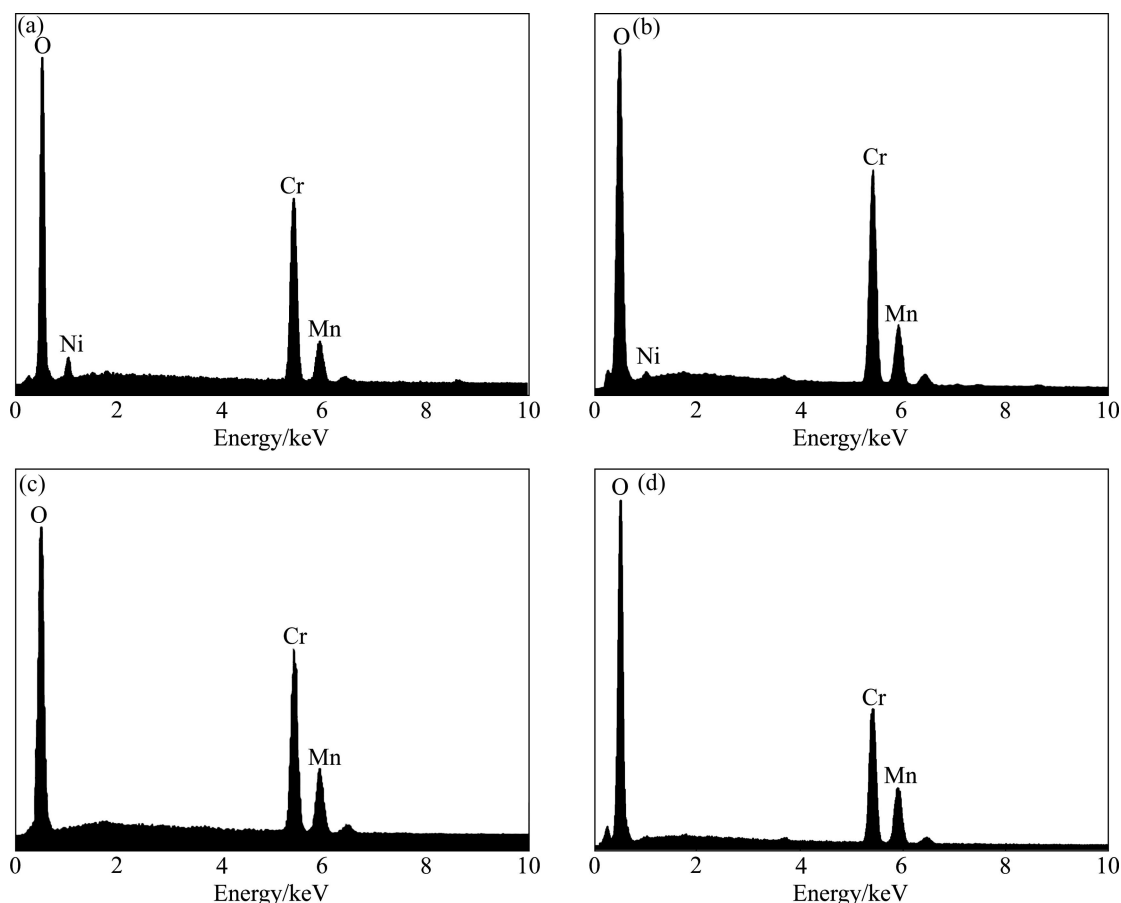


图 5 不同氧化温度下 HP4 合金试样表面的 EDS 谱

Fig. 5 EDS patterns of oxide scale on HP40 alloy oxidized at different temperatures: (a) 900 °C; (b) 1 000 °C; (c) 1 100 °C; (d) 1 200 °C

Cr 元素被—OH 或 O 原子氧化, 生成相应的 Mn、Cr 氧化物; 由于氧化物的尺寸比原子的尺寸大得多, 因此在基体中不发生扩散。其次, Mn、Cr 元素由基体向表层扩散, 而 Fe、Ni 元素向反方向扩散, 导致表层富 Mn、Cr 而贫 Fe、Ni 元素, 扩散到表层的 Mn、Cr 被氧化, 生成相应的氧化物。最后, 上述过程生成的 Mn、Cr 氧化物通过一系列复杂的固相反应, 在合金的表面和近表面生成 MnCr_2O_4 尖晶石层, 此尖晶石层阻碍—OH 或 O 原子进一步向内部扩散。由于合金中 Cr 元素的含量要远远高于 Mn 元素的含量, 因此, 会有过量 Cr_2O_3 位于 MnCr_2O_4 尖晶石的下层。

Cr_2O_3 层的存在对 MnCr_2O_4 尖晶石层具有一定的修复作用。在高温渗碳或氧化环境中, 一旦 MnCr_2O_4

尖晶石分解为 Cr_2O_3 和 MnO , 分解产物之一 Cr_2O_3 若进一步形成 Cr 的碳化物或者挥发性高的氧化物^[17], 而另一的产物 MnO 则与合金表面的中间 Cr_2O_3 层发生反应又生成新的 MnCr_2O_4 尖晶石。这样就大大减缓了继续氧化的进程, 延长了涂层的寿命。

图 6 所示为氧化温度为 1 200 °C 时试样的 EDS 截面线扫描和面扫描图。由图 6 可见, 试样表面的氧化层的厚度约为 7 μm ; 其中 MnCr_2O_4 尖晶石层和 Cr_2O_3 层约为 5 μm , 在其下层是 Si 以 SiO_2 形式存在的富集层。 SiO_2 是由 Si 元素发生内氧化而生成: 基体中富集的 Si 元素被扩散到基体内部的一 OH 或 O 原子氧化, 形成了 SiO_2 ^[18]; 当 Si 元素的含量达到一定程度时, 便会形成连续的氧化膜^[9], 本实验中 SiO_2 膜层厚

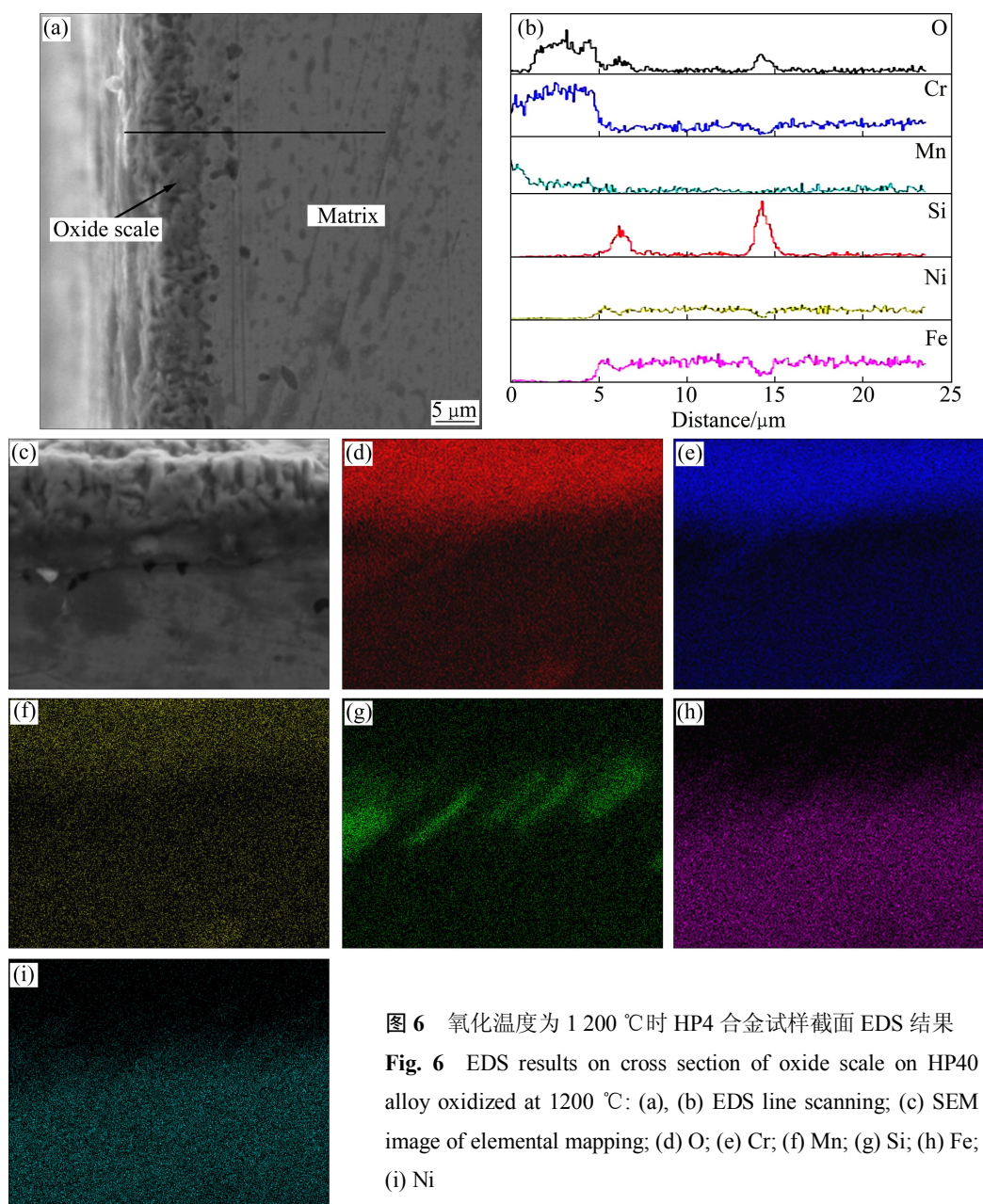


图 6 氧化温度为 1 200 °C 时 HP4 合金试样截面 EDS 结果

Fig. 6 EDS results on cross section of oxide scale on HP40 alloy oxidized at 1200 °C: (a), (b) EDS line scanning; (c) SEM image of elemental mapping; (d) O; (e) Cr; (f) Mn; (g) Si; (h) Fe; (i) Ni

度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$, 该 SiO_2 膜主要起到扩散障层的作用^[16]。由于基体与表面氧化层中元素浓度很不均匀, 存在很大的浓度梯度, 在高温中有扩散的趋势, 因此, SiO_2 膜的存在可以有效地阻碍基体和氧化层中元素的扩散。

2.5 氧化层的硬度分析

图 7 所示为基体和氧化层的压痕图, 基体与氧化层的显微硬度分别为 215 HV 和 991 HV。由图 7 可见, 基体的压痕轮廓清晰分明, 且 10 次结果波动范围小; 氧化层的压痕轮廓不明显, 为典型的非金属压痕, 10 次结果波动范围很大, 最小值为 690 HV。

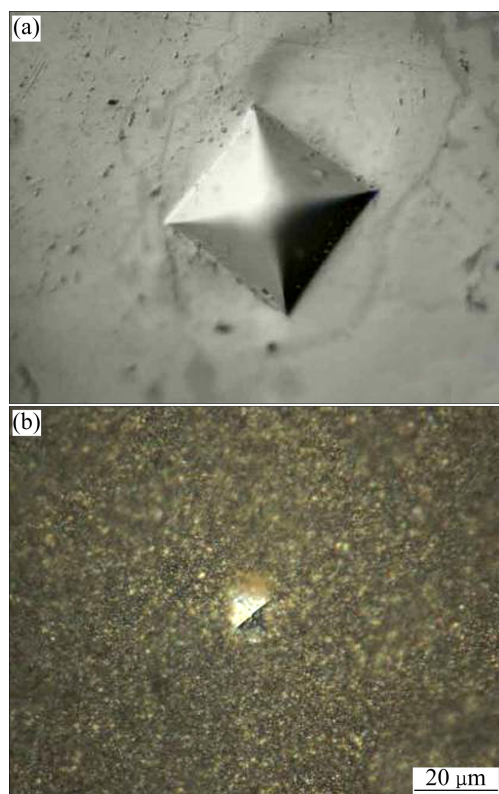


图 7 基体和氧化层的压痕图

Fig. 7 Indentation figures of matrix (a) and oxidation layer (b)

3 结论

1) 在 H_2 和 H_2O 所形成的低氧分压环境中, 当温度为 $900\sim 1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在 HP40 合金试样表面原位制备出 MnCr_2O_4 尖晶石层。随着温度的升高, 表层的 MnCr_2O_4 尖晶石逐渐增加, 其形貌由针状完全转变为颗粒状, 颗粒尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。当温度为 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 试样表面完全被致密、颗粒状的 MnCr_2O_4 尖晶石所覆

盖。

2) 由于低氧分压下发生选择性氧化, 在表面为一层富 Cr、Mn 贫 Fe、Ni 元素氧化层, 由表面及内部分别为 MnCr_2O_4 尖晶石抗氧化层、 Cr_2O_3 自修复层(这两层的总厚度约为 $5\text{ }\mu\text{m}$)以及 SiO_2 扩散障层(厚度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$)。

REFERENCES

- [1] ZHU W Z, DEEVI S C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 348(1/2): 227–243.
- [2] 车俊铁, 于 静. HK40 和 HP40 裂解炉管材料性能对比[J]. 石油化工设备, 2007, 36(1): 29–31.
CHE Ju-tie, YU Jing. The microstructure change and its effect on properties of HK40 to HP40 furnace tube [J]. Petro Chemical Equipment, 2007, 36(1): 29–31.
- [3] JANG C H, KIM D H, SAH I J, RYU W S, YOO Y S. Oxidation behaviors of wrought nickel-based superalloys in various high temperature environments [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 1524–1531.
- [4] HOLCOMB G R, ALMAN D E. The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni-Cr alloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 1821–1825.
- [5] ALBRIGHT L F, MAREK J C. Mechanistic model for formation of coke in pyrolysis units producing ethylene [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1988, 27: 755–759.
- [6] LI Hao, CHEN Wei-xing. Stability of MnCr_2O_4 spinel and Cr_2O_3 in high temperature carbonaceous environments with varied oxygen partial pressures [J]. Corrosion Science, 2010, 52: 2481–2488.
- [7] QU W, JIAN L, HILL J M, IVEY D G. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects [J]. Journal of Power Sources, 2006, 153: 114–124.
- [8] GYOURFFY M, BENUM L, SAKAMOTO N. Increased run length and furnace performance with Kobota and Nova Chemicals ANK 40 anticoking technology [C]// AIChE 18th Ethylene Producers' Conference, AIChE Spring Meeting. Orlando: 2006.
- [9] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 2–195.
LI Mei-quan. High temperature corrosion of metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 2–195.
- [10] 张 轲, 牛 焱, 李远士, 吴维斐. Cu-44%Cr-12%Fe 合金在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 不同氧分压下的氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 184–188.
ZHANG Ke, NIU Yan, LI Yuan-shi, WU Wei-tao. Oxidation behavior of Cu-44%Cr-12%Fe alloy at $800\text{ }^\circ\text{C}$ under different

- oxygen pressures [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(2): 184–188.
- [11] 张 轲, 牛 焱, 李远士, 吴维斐. 粉末冶金 Cu-44%Cr-12%Fe 合金在 900 °C 时不同氧分压下的氧化行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(12): 1287–1290.
- ZHANG Ke, NIU Yan, LI Yuan-shi, WU Wei-tao. Oxidation behavior of a powder metallurgy Cu-44%Cr-12%Fe (wt%) Alloy at 900°C under different oxygen pressures [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(12): 1287–1290.
- [12] SAEKI I, KONNO H, FURUICHI R, NAKAMURA T, MABUCHI K, ITHOH M. The effect of the oxidation atmosphere on the initial oxidation of type 430 stainless steel at 1273 K [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(2/3): 191–200.
- [13] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 1–14.
- YE Da-lun, HU Jian-hua. Handbook of thermodynamic data for applied inorganic material [M]. 2nd ed. Beijing: Matallurgical Industry Press, 2002: 1–14.
- [14] SWAMINIATHAN S, SPIEGEL M. Effect of alloy composition on the selective oxidation of ternary Fe-Si-Cr, Fe-Mn-Cr model alloys [J]. *Surface Interface Analyse*, 2008, 40: 268–272.
- [15] ZUREK J, YOUNG D J, ESSUMAN E, HANSEL M, PENKALLA H J, NIEWOLAK L, QUADAKKERS W J. Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low- p_{O_2} gases [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 477: 259–270.
- [16] LUAN T C. Reduction of coke deposition in ethylene furnaces [D]. West Lafayette: Purdue University, 1993.
- [17] LI H, CHEN W X. High temperature carburization behaviour of Mn-Cr-O spinel oxides with varied concentrations of manganese [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 2097–2105.
- [18] GALERIE A, WOUTERS Y, CAILLET M. The kinetic behaviour of metals in water vapour at high temperatures: Can general rules be proposed [J]. *Materials Science Forum*, 2001, 369/372: 237–238.

(编辑 何学锋)