

# 鎳基超合金 CMSX4 等溫及熱週期之 高溫氧化行爲

陳仁宏，J A.Little\*

## Isothermal and Cyclic Oxidation Behaviour of Nickel-Base Superalloy CMSX4

J. H. Chen and J. A. Little\*

### 摘要

本研究探討航空渦輪引擎葉片材料 CMSX4 在等溫及熱週期環境下之高溫氧化行爲。等溫測試於 900 至 1100°C 間於空氣中氧化 100 小時，熱週期實驗則以 15 分鐘為一週期，試片加熱至 1100°C 維持 13 分鐘後急速空冷 2 分鐘使溫度降至約 180°C，測試時間為 1200 週期，同時並探討微量元素硫 (S) 含量高低對熱週期氧化行爲之影響。實驗結果顯示：等溫環境下，在 1000°C 以上，CMSX4 於表面形成氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 保護層控制氧化行爲，氧化速率與氧化時間呈拋物線 (parabolic) 關係式。然而在 900°C 時，因無法形成連續狀的氧化鋁層，主要氧化物是成長速率較高的  $\text{NiO}$  與  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  為主，因而呈現低溫時較高的氧化速率現象。熱週期條件下，由於冷卻產生之熱應力，導致氧化層剝落現象，因而試片隨熱週期數增加而呈現重量損失結果，剝落氧化物為  $\text{NiO}$ ， $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  及其它複雜氧化物。硫含量低於 1 ppm 的試片，在熱週期實驗中顯現較輕微的氧化層剝落現象，顯示降低硫含量至 1 ppm 以下，可改善氧化層與基材間的附著性。

關鍵詞：超合金、CMSX4、氧化行爲

### ABSTRACT

An investigation of isothermal and cyclic oxidation of turbine blade material CMSX4 was conducted in air. Isothermal tests were carried out at temperatures between 900 and 1100°C for 100 hours. Cyclic oxidation was tested at 1100°C under the conditions of a thermal cycle of 13 minutes at temperature and 2 minutes for air cooling by fan aided for 1200 cycles. The effect of sulphur content on the cyclic test was also investigated. The results of isothermal oxidation show that parabolic relation between oxidation rate and exposed time was revealed and the oxidation rate increased with the increasing temperatures except at 900°C. A protective alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) layer formed beneath the external transition oxide scale at temperatures above 1000°C. However, at 900°C,  $\text{NiO}$  and  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  were the major oxides instead of a continuous alumina sub-layer and then showed higher oxidation rate. For the cyclic test, spalling of oxide scale occurred due to the thermal stress produced during air cooling and the

\* 核能研究所

\*Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge

weight loss increased with the increasing thermal cycle numbers. The major oxides in the spalled scale were NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and some complex oxides. The low sulphur CMSX4 (S<1ppm) showed less scale spallation in the cyclic test. Therefore reducing sulphur below 1ppm can significantly improve the adherence of scale formed on CMSX4.

Key words: Ni-base superalloy, CMSX4, Oxidation

## 一、前言

鎳基超合金主要應用在航空渦輪引擎各組件上，由於渦輪葉片是同時承受高應力與高溫度之部位，因而要求葉片材料具優異的高溫機械性質，如潛變和熱疲勞等。許多研究顯示高溫破壞是始於晶界 (grain boundary)，促使鎳基超合金之發展，由多晶結構演變至柱狀晶 (columnar grain) 以降低晶界之不良影響，最後走向單晶 (single crystal) 結構材料，完全消除晶界的 existence，大幅提昇其高溫機械性質。CMSX4 即是目前廣泛應用於渦輪葉片之先進單晶鎳基超合金<sup>(1)(2)(3)(4)</sup>。

在渦輪引擎的使用環境裏，不僅良好的機械性質是必備的，同時亦要求具優異的抗氧化能力，以維持材料表面穩定及其完整性。一般而言，為使超合金具備高溫抗氧化能力，須使其表面形成穩定且成長速率慢的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 達成保護基底合金之目的，然而超合金複雜組成是以達成機械性質為主要著眼點，且此複雜成份對超合金氧化行為並不清楚<sup>(5)(6)</sup>，在探討氧化行為時，常以簡化之 Ni-Al-Cr 系統進行研究，主要結論是當使用溫度較低時，要求高含量鉻及些許鋁，以形成氧化鉻保護系統，另方面使用溫度超過 1000°C 時，則要求較高之鋁及適當量之鉻，以形成氧化鋁保護系統。本研究探討 CMSX4 在等溫及熱週期環境下之氧化行為差異。等溫實驗可提供其氧化機構之了解，而熱週期實驗則是模擬實際使用狀況之溫度變化，以調查氧化層剝落情況。另許多研究顯示<sup>(7)(8)(9)(10)(11)(12)</sup> 微量元素硫 (S) 之含量是影響氧化層附著性之重要因素，因而本研究同時比較低硫

含量 (<1 ppm) 試片之熱週期氧化行爲。

## 二、實驗方法

### 2.1 合金成份及試片準備

CMSX4 之成份為 Ni-9.5Co-6.7Cr-1.0Ti-5.7Al-0.5Mo-6.4Ta-6.4W-3.0Re-0.1Hf (wt%)，大量的耐火元素如 Mo、Ta、W 和 Re 被使用以提昇其高溫強度，其它有利於抗氧化之元素如 Cr 則顯著降低。試片是從直徑 14 mm 圓棒狀上切下厚度約 2mm 之圓盤狀薄片，依照準備金相試片之程序，以砂紙研磨表面至 #1200，再以鑽石膏拋光至 0.3μm 之程度後置於超音波振盪清洗器內，以酒精徹底清洗其表面，接著計算試片表面積及秤其重量。

### 2.2 等溫氧化試驗

使用熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA) 量測試片氧化過程之重量變化，整套系統如圖 1 所示。主要是以白金線懸吊試片，置於垂直管狀爐中，另端則接在精密微天平上，並且每隔 3 分鐘自動記錄重量變化，其解析度可達 0.1 mg。測試過程中並通以 400 cm<sup>3</sup>/min 流量之空氣，全部測試時間為 100 小時，爐溫分別設定為 900、1000、1050 和 1100°C。此系統可得到連續的重量變化與氧化時間之結果。

### 2.3 熱週期氧化試驗

熱週期氧化試驗儀具如圖 2 所示。水平式管狀爐用來加熱試片以進行氧化實驗，溫度固定在

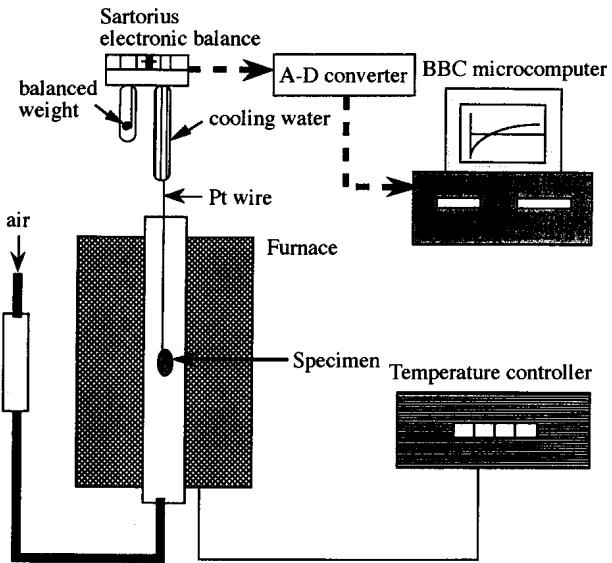


圖 1 等溫氧化試驗之熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis , TGA)

Fig. 1 Schematic diagram of the thermal balance (TGA) used for monitoring the weight change at temperature

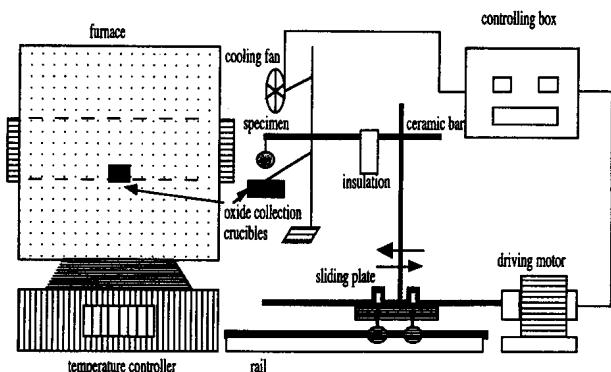


圖 2 热週期氧化試驗裝置

Fig. 2 Schematic diagram of the cyclic oxidation test

1100°C，試片懸掛在可移動之滑軌上，在開始測試後將試片推入爐內達 13 分鐘後，自動將試片往外移並啟動風扇冷卻試片 2 分鐘，試片溫度約降至 180°C，再重覆上述動作直到完成設定之週期數，接著取下試片秤重。短加熱時間是為了加速實驗進行，以獲得高週期數之結果，此項實驗共進行 1200 週期。

完成等溫與熱週期試驗後之試片分別使用 X 光繞射儀鑑定生成氧化物以及 SEM 之 BEI 觀察氧化物形態以及截面之氧化層，以分析其氧化機構。

### 三、結果與討論

#### 3.1 等溫氧化試驗

CMSX4 在 900° 至 1100°C 間之等溫氧化結果示於圖 3。其等溫氧化行為可區分為二部份，第一部份，如圖 3(a)，在溫度 1000°C 以上，平均氧化速率隨溫度上升而增加，且氧化速率與氧化時間呈現拋物線 (parabolic) 關係式。圖 3(b) 則為

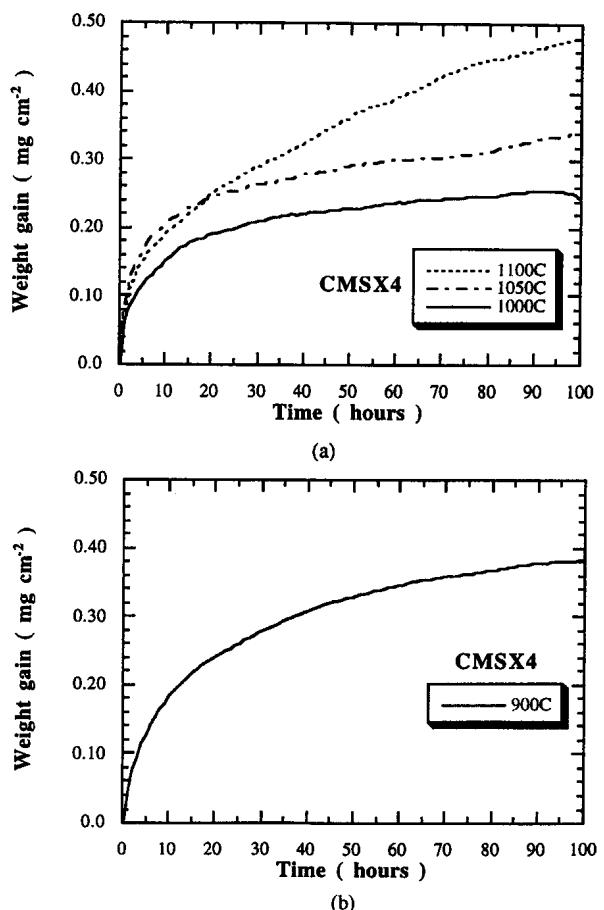


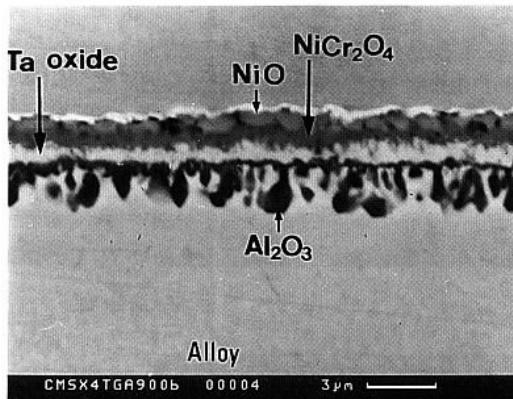
圖 3 CMSX4 等溫氧化試驗之結果，(a) 1000~1100°C，(b) 900°C

Fig. 3 Oxidation kinetics of CMSX4 oxidised at temperatures between 900° and 1100°C, (a) 1000°-110°C, (b) 900°C

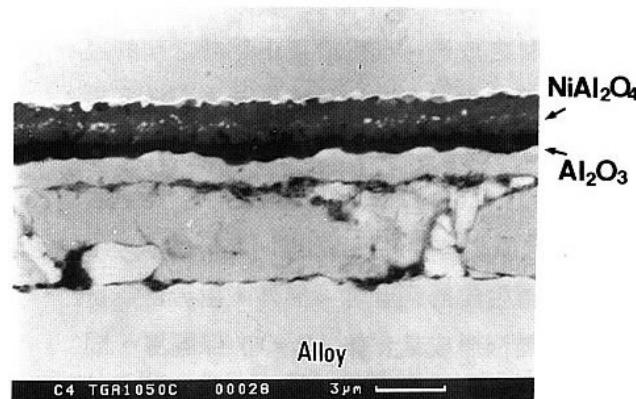
900°C 之氧化結果，雖然氧化溫度較圖 3(a) 為低，但是其氧化速率卻高於 1000° 與 1050°C 之結果，為解釋此種現象，氧化物鑑定與氧化層分析結果可解釋是兩種不同氧化機構之行為。表 1 列出氧化試驗後之生成氧化物種類，圖 4 則為氧化層截面之 BEI 照片。由上述結果可知多種氧化物形成在試片表面，且顯現層狀結構。依據較簡易成份之 Ni-Al-

表 1 CMSX4 等溫氧化試驗形成之氧化物  
Table 1 Oxides formed on CMSX4 after isothermal tests

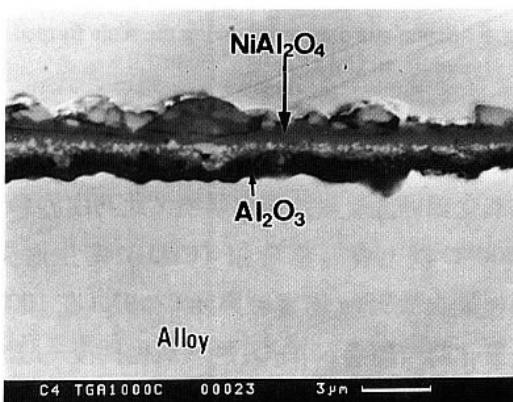
| 條件  | 900°C/100h                       | 1000°C/100h                      | 1050°C/100h                      | 1100°C/100h                      |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 氧化物 | NiO                              | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|     | Cr <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> | Cr <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> | Cr <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|     | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Cr <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|     | NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | NiO                              |                                  |
|     | Ta-oxide                         | NiO                              |                                  |                                  |



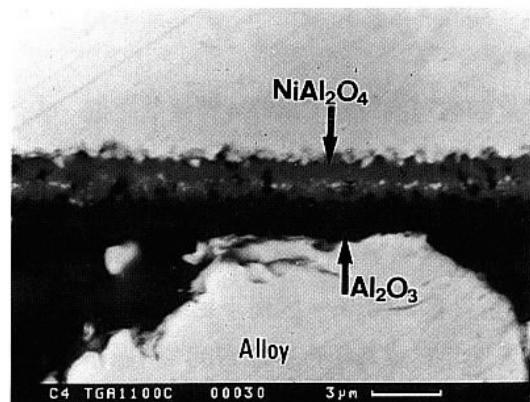
(a) 900°C 100 小時



(c) 1050°C 100 小時



(b) 1000°C 100 小時



(d) 1100°C 100 小時

圖 4 等溫氧化試驗後之氧化層結構，(a) 900°C，100 小時，(b) 1000°C 100 小時，(c) 1050°C，100 小時，(d) 1100°C，100 小時

Fig. 4 Scale cross-sections of CMSX4 oxidised isothermally in air, (a) 900°C for 100 hours, (b) 1000°C for 100 hours, (c) 1050°C for 100 hours, (d) 1100°C for 100 hours

Cr 合金研究結果<sup>(6)</sup>得知，這些氧化物分別是在不同期間所形成，NiO 是最早生成之氧化物，接著是 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（伴隨著少許 CrTi 複雜氧化物），一種過渡到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的過渡性氧化物，之後，在這些早期氧化物之下形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層，一旦形成連續狀氧化鋁層後氧化速率趨於穩定，亦即氧化行為由氧化鋁之成長速率所控制。本研究中，雖然氧化溫度從 900° 變化至 1100°C，但主要氧化物種類相似，主要差異是在 1000°C 以上時，氧化行為經過一段生成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 為主之過渡氧化期後，形成氧化鋁層而達到保護基材之效果，且形成氧化鋁層之前的過渡氧化期隨著氧化溫度增加而降低，亦即溫度愈高愈有利於氧化鋁層之形成。另一方面，在 900°C 時，由於溫度過低，對於高活化能之氧化鋁無法形成連續狀之氧化鋁層，只有如圖 4 (a) 所示之半連續狀氧化鋁生成於底層處，另外，由於鉻成份含量太低也無法形成氧化鉻 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 保護層，因而主要氧化物是成長速率較快的 NiO 與 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 為主，故呈現 900°C 低溫反而有較在 1000°C 與 1050°C 為高之氧化速率。其他成份中，只有 Ta 明顯地存在氧化層內，其氧化物呈顆粒狀聚集在氧化層中間位置，如圖 4 之亮點氧化物，其成份與結構則複雜不明。

上述結果之觀察可歸納出 CMSX4 等溫氧化機構如圖 5 所示。當氧化溫度在 900°C 時，氧化初期在試片表面生成較大顆粒狀之 NiO，接著生成 Ni(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以過渡至 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，但是 CMSX4 之鉻含量只有 2.7wt%，因而不足以形成連續狀 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，依據其它鎳基超合金之研究<sup>(13)</sup> 顯示至少須鉻含量在 15wt% 以上才可形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保護系統，因而 CMSX4 在 900°C 時無法形成保護性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。另一方面，900°C 之溫度對形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保護系統而言，卻是溫度太低不足以形成連續狀之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層，因而造成 900°C 時特別高之氧化速率。當氧化溫度升高至 1000°C 以上時，超合金被設計

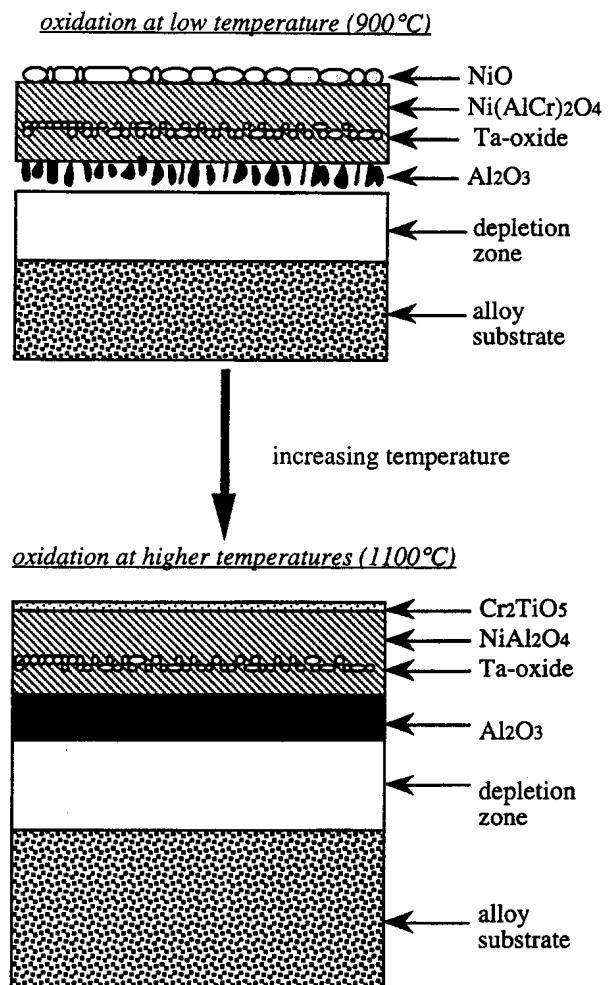


圖 5 CMSX4 等溫氧化反應氧化層結構示意圖

Fig. 5 Schematic diagram showing the scale formed isothermally on CMSX4

成為氧化鋁保護系統而非氧化鉻保護系統，以形成氧化鋁保護層對抗氧化環境，此乃由於 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 1000°C 以上會有揮發相 (CrO<sub>3</sub>) 產生而失去保護性能之故<sup>(13)</sup>。本實驗顯示 CMSX4 在 1000°C 以上氧化時，經過 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 過渡氧化期後，終能形成連續狀 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層而主導其氧化行為。綜合言之，CMSX4 之成份組成適合使用在 1000°C 以上之溫度，屬於氧化鋁保護系統可形成氧化鋁保護層於試片表面，但在 1000°C 以下時其組成卻反而顯現較嚴重之氧化行為，不利使用在 1000°C 以下之溫度環境下。

### 3.2 热週期氧化試驗

重量變化與熱週期之關係如圖 6 所示。明顯地，試片重量在熱週期氧化試驗中是隨熱週期數目增加而逐漸減少，此現象與等溫氧化之重量增加結果是相反趨勢，這是由於冷卻過程中產生之熱應力超過氧化層與基材間鍵結強度時，導致氧化層剝落，因而呈現重量損失現象。當氧化層剝落後，基底再度裸露於氧化環境中，當回到 1100°C 爐內時再度形成氧化層，如此隨著熱週期之進行，氧化層不斷地形成與剝落，且剝落程度逐漸變得較初期時嚴重，但是低硫之 CMSC4 却一直保持低程度剝落現象。為了解此種行為，同樣地分析氧化層之氧化物種類，以及氧化層橫截面之 BEI 照片，以了解其機構。

表 2 列出熱週期氧化後生成之氧化物種類有 NiO、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 和 Ta 氧化物等。雖兩種試片硫含量不同，但其氧化物種類是相似的，唯一的差異是主要氧化物不同，分別是正常 CMSX4 之 NiO 與低硫 CMSX4 之 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。圖 7 顯示它們的氧化層結構。圖 7 (a) 為正常硫含

表 2 1100°C 1200 週期氧化試驗形成之氧化物  
Table 2 Oxides formed on CMSX4 and low sulphur CMSX4 after cyclic oxidation at 1100°C for 1200 cycles

| 合 金 | CMSX4                            | Low S CMSX4                        |
|-----|----------------------------------|------------------------------------|
| 氧化物 | NiO*                             | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> * |
|     | Cr <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> | Cr <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>   |
|     | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | NiO                                |
|     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     |
|     | Ta-oxide                         | Ta-oxide                           |

\*：主要氧化物

量 CMSX4 之氧化層，局部非常厚之氧化層以及粗大 NiO 在表層位置，這說明為何有大量重量損失，乃起因於這些厚氧化層之剝落。圖 7 (b) 為低硫含量試片之氧化層，大部分區域之結構與等溫氧化之結果是相同的，亦即上層為 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 下層為 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。由氧化層觀察結果可推測兩試片重量損失程度不同之原因，在於初始形成的氧化層是否容易剝落，一旦剝落後，由於裸露之基材表面為鋁缺乏區，因而更不易形成層狀 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，而是形成粗大 NiO 及其它如表 2 所列氧化物之複雜混合體，且它們附著性更差和高成長速率，因而形成更嚴重剝落現象。由於合金形成之氧化鋁層附著性較差的解釋機構尚未十分明瞭，但許多研究<sup>(7)(8)(9)(10)(11)(12)</sup>指出硫會在氧化期間偏析到氧化層與基材間介面上，因而大幅降低兩者之鍵結強度，此種解釋常因界面微量分析技術之困難，而不易獲得直接證據結果支持，但本實驗結果進一步支持此一解釋機構，因為低硫 (< 1 ppm) CMSX4 在熱週期氧化實驗中顯現較輕微之氧化層剝落現象。

### 四、結論

- 在 1000°C 以上等溫氧化時，CMSX4 在經過一段過渡氧化期後形成連續性氧化鋁層於基材與過渡氧化層間。過渡氧化期之氧化物主要為 NiO、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和少量的 Cr<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 與 Ta 氧化物。然而在 900°C 時，無法形成連續性氧化鋁層，

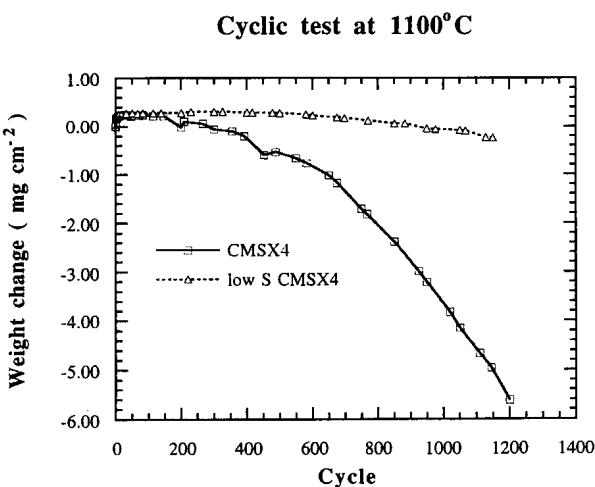


圖 6 1100°C 热週期氧化試驗之結果以及硫含量之效應

Fig. 6 Results of weight change against thermal cycle oxidised cyclically in air at 1100°C on CMSX4 and low sulphur CMSX4

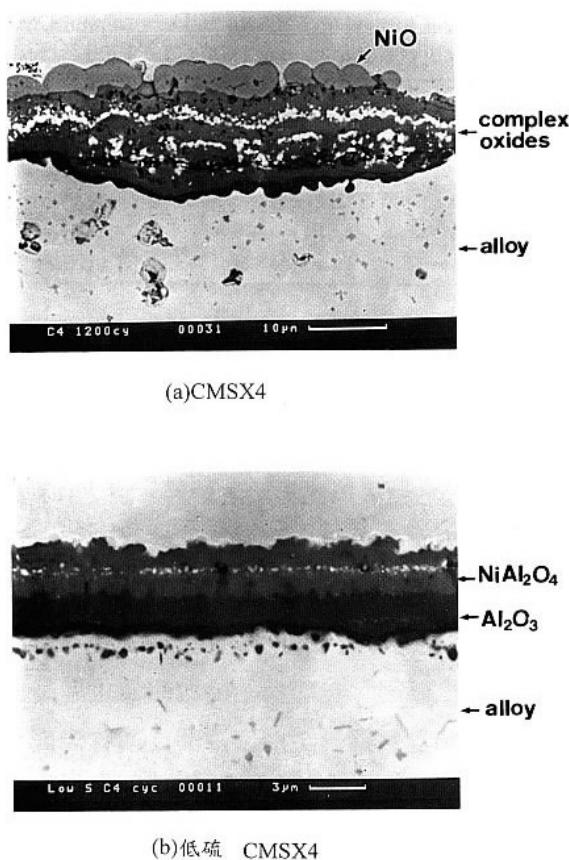


圖 7 1100°C 热週期氧化試驗 1200 週期後之氧化層結構，(a) CMSX4，(b) 低硫 CMSX4

Fig. 7 Scale cross-sections of CMSX4 oxidised cyclically at 1100°C for 1200 cycles, (a) CMSX4, (b) low sulphur CMSX4

導致其呈現低溫卻有較高的氧化速率之現象。

2. 在 1100°C 之熱週期氧化，CMSX4 顯現嚴重的氧化層剝落現象，因而產生試片重量隨熱週期增加而降低之結果，主要氧化物為 NiO，NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和其它混合之複雜氧化物。
3. 降低 CMSX4 之硫含量至 1 ppm 以下，可明顯提高氧化層與基材之附著性，因而在熱週期氧化測試中降低重量損失。

## 參考文獻

1. C. T. Sims and W. Hagel, in *The Superalloys* (Wiley, New York, 1972) p.491.
2. C. T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel, in *SUPERALLOYS II* (Wiley, New York, 1987) p.189
3. G. W. Meetham, *The development of Gas Turbine Materials* (Applied Science Publishers Ltd, London, 1981)
4. D. Blavette, P. Caron and T. Khan, An atom probe Investigation of the role of rhenium additions in improving creep resistance of Ni-base superalloys, *Scripta Metallurgica*, 20 (10) (1986) pp. 1395-1400.
5. K. P. R. Reddy, J. L. Smialek, and A. R. Cooper, *Oxid. Met.*, 17 (1982), p. 420.
6. J. L. Smialek and R. Gibala, Structure of Transient Oxides Formed on NiCrAl Alloys, *Metallurgical Trans. A*, 14A (1983), pp. 2143-2161.
7. M. A. Smith, W. E. Frazier, and B. A. Pregger, Effect of sulfur on the cyclic oxidation behaviour of a single crystalline, nickel-base superalloy, *Materials Science and Engineering*, A203 (1995) pp. 338-388.
8. J. L. Smialek, D. T. Jayne, J. C. Schaeffer, and W. H. Murphy, Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: a review, *Thin Solid Film*, 253 (1/2) (1994) pp. 285-292.
9. J. C. Schaeffer, W. H. Murphy, and J. L. Smialek, The Effect of Surface Condition and Sulfur on the Environmental Resistance of Airfoils, *Oxid. Met.*, 43 (1/2), (1995) pp. 1-23
10. H. J. Grabke, G. Kurbatov, and H. J. Schmutzler, Segregation beneath Oxide Scales, *Oxid. Met.* 43 (1/2), (1995) pp. 97-114.
11. J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch, and N.S. Bornstein, A Relationship between Indigenous Impurity Elements and Protective Oxide Scale Adherence Characteristics, *Metalurgical Transactions A*, 17A (June), (1986) pp. 923-932.
12. D. T. Jayne and J. L. Smialek, A Sulphur Segregation Study of PWA 1480, NiCrAl, and NiAl Using X-ray Photoelectron Spectroscopy with in situ Sample Heating, in *MICROSCOPY OF OXIDATION-2*, S. B. Newcomb and M.J. Bennett, eds. (The Institute of Materials, UK, The University Press, Cambridge, 1993) pp. 183-196.
13. J. H. Chen, P. M. Rogers, and J. A. Little, Isothermal and cyclic oxidation of chromia forming nickel-base superalloys, 4<sup>th</sup> International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, May 20-24, 1996, LES EMBIEZ, FRANCE, Paper 1-A164.