

岛津电子探针对镍基体耐碲侵蚀扩散行为的表征

EPMA-060

摘要：元素碲（Te）在高温环境中对接触的镍基合金基体有一定程度的扩散腐蚀作用，评估这种基体侵蚀扩散的行为可以提前判断应用场景中材料的失效情况。本文借助岛津 EPMA-1720 型电子探针元素面分析的功能表征了不同温度、不同时间内，表面附着的 Te 元素对纯镍基体和镍铬二元合金基体的侵蚀扩散行为。测试结果对中低温和高温环境下的侵蚀扩散方式和路径进行了讨论，对不同含 Cr 量的二元镍合金耐碲腐蚀的现象进行了说明。结果显示岛津电子探针 EPMA 对于基础材料研究可以进行非常直观的测试和表征。

关键词：镍基合金 晶间腐蚀 侵蚀扩散 电子探针

镍具有良好的力学、物理和化学性能，添加适量的合金元素后组成镍基合金可得到更好的抗氧化性、耐蚀性、高温强度及改善某些物理性能。不同类的镍基合金可作为磁性合金、电阻合金、电热合金、镍基高温合金、镍基耐蚀合金、镍基耐磨合金和形状记忆合金等。在能源、化工、电子电气、航海、航空和航天等领域中，镍基合金都有广泛的使用。

碲，元素符号为 Te，在元素周期表中属于氧族（VI A 族）元素，是稀散金属之一，同时兼备金属与非金属的特性。碲可在空气中燃烧生成二氧化碲。碲有两种同素异形体，一种为结晶型，具有银白色金属光泽；一种为无定型，呈灰黑色粉末状。碲主要用于冶金工业中，如钢和铁中加入少量碲，能改善其切削加工性能并增加硬度，在白口铸铁中碲作

为碳化物的稳定剂，使其表面坚固耐磨等等。

在高温氟化物熔盐中，碲作为伴生产物形成不稳定的氟化物，会直接与结构材料镍基合金接触并沉积在金属表面。在高温的环境下，可以通过热扩散的方式进入合金内部，腐蚀晶界，导致合金出现晶间脆化效应，受力后将会使镍基合金结构材料出现晶间开裂，造成材料的提前失效甚至生产安全事故。

为了在熔盐环境下安全使用，系统地研究镍基合金材料的微观组织结构对改善合金的性能，尤其是耐碲晶间腐蚀的性能以及腐蚀行为特征尤为重要。合金材料在复杂的熔盐环境中腐蚀行为规律和机理的研究可以帮助探讨材料的服役情况和失效行为，预测合金材料在该环境中的使用寿命并提出改进其性能的方法和措施。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 型电子探针显微分析仪



1.2 分析条件

表 1 EPMA 测试参数

仪 器	: EPMA-1720	加 速 电 压	: 25 kV
束 流	: 200 nA	束 斑 直 径	: Min
步 距	: 1.0 μm	驻 留 时 间	: 100 ms

1.3 样品处理

不同实验条件的样品使用导电树脂镶嵌以观察其横截面上 Te 元素对基体的侵蚀扩散情况。镶嵌试样经不同粒度砂纸机械磨制后，分别使用 9 μm 、6 μm 和 3 μm 等粒径的金刚石悬浮抛光剂抛光，上机测试。

■ 结果与讨论

2.1 纯镍金属基体

为了简化研究体系，排除其他组分带来的影响，选用纯镍作为研究对象。采用在纯镍表面电镀 Te 的方法，然后不同温度、不同时间的条件下，观察纯镍微观组织的变化，研究 Te 对纯镍基体的腐蚀现象和腐蚀行为。

2.1.1 不同温度下

通过 600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下保温 100 h，以研究表面 Te 层对镍基体的扩散侵蚀行为，元素 Te 的面分布分析结果见图 1。

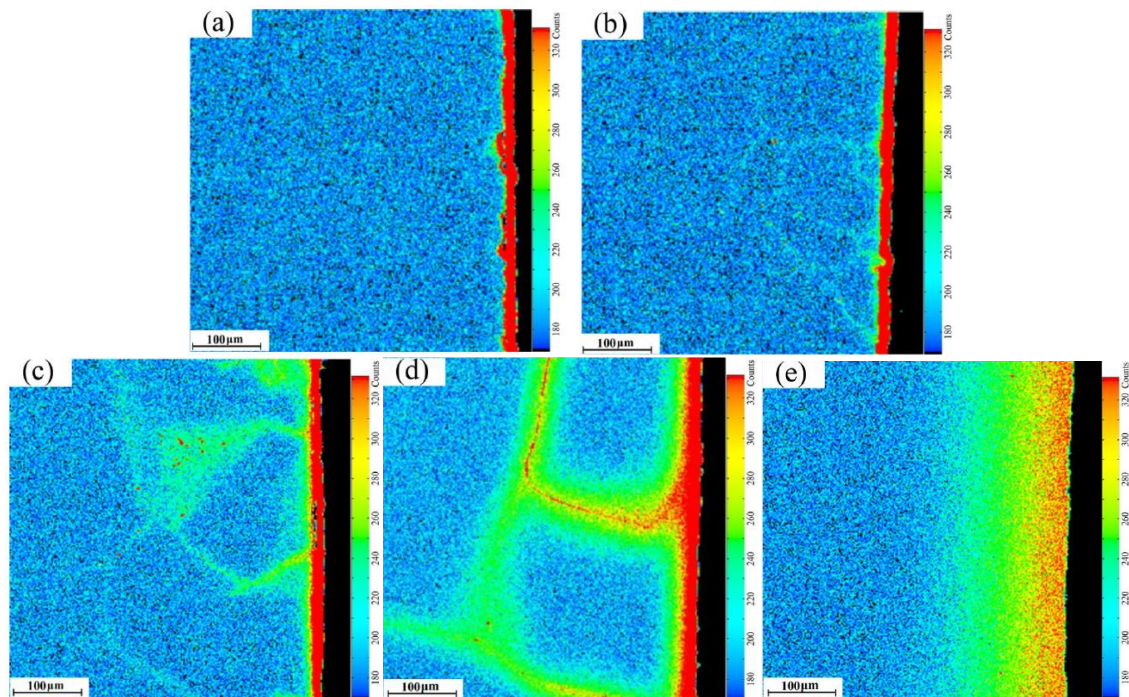


图 1 不同温度下扩散 100 h 后元素 Te 的面分布特征：a)600 $^{\circ}\text{C}$ ，b)700 $^{\circ}\text{C}$ ，c)800 $^{\circ}\text{C}$ ，d)900 $^{\circ}\text{C}$ ，e)1000 $^{\circ}\text{C}$

从图中可以明显地看出，在温度 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下 Te 主要沿镍晶界侵蚀扩散进入基体，随着温度的升高，Te 沿晶界聚集越明显，沿晶界的侵蚀扩散深度也逐渐增加。在 900 $^{\circ}\text{C}$ 时沿晶界侵蚀现象更为明显，并且在表面及晶界周围也出现了少量的晶格侵蚀。在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时，侵蚀方式明显转变为沿晶格扩散，表现出均匀侵蚀的现象。

2.1.2 不同时间内

在 700°C 的温度下，分别对侵蚀扩散时间为 24 h、100 h、500 h 的样品剖面进行检测，测试条件与不同温度下扩散的样品相同。

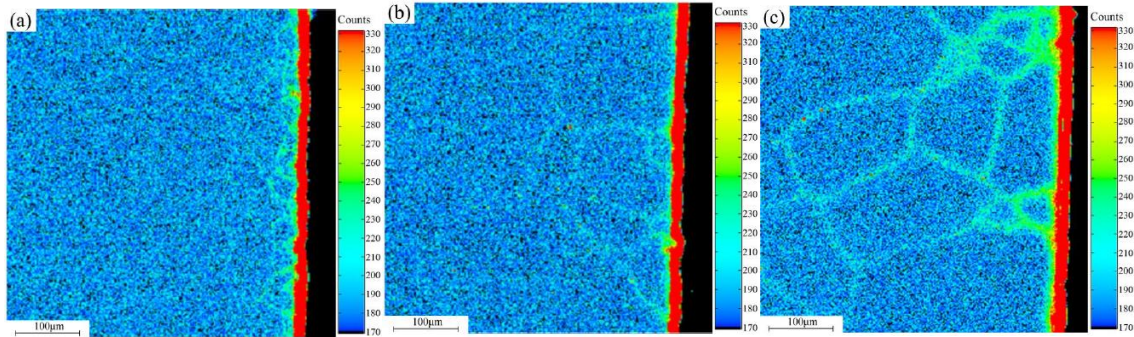


图 2 在 700°C 不同时间下扩散后元素 Te 的面分布特征: a)24 h, b)100 h, c)500 h

结果显示，随保温时间的延长，沿晶界侵蚀扩散变得明显，侵蚀深度也逐渐增加。靠近表面的晶界中 Te 的浓度最高，呈现有规律的侵蚀递减现象。

综上所述，Te 的侵蚀扩散行为与温度和时间有密切的关系。在低温的时候（低于 600°C），Te 的侵蚀速率比较低，扩散到镍基体中的 Te 的量非常少。当温度高于 800°C 时，Te 原子的侵蚀速度增大，有大量的 Te 沿晶界扩散，晶界的抗腐蚀能力变得非常差。随着时间的延长，也出现了类似的现象。对于 1000°C 条件下的样品，由于高温的影响，基体内原子的热震动变得非常剧烈，所以 Te 原子在基体中的迁移也非常快，因此 1000°C 或更高温度时，Te 原子不仅沿晶界还沿晶格侵入到镍基体中，表现出 Te 均匀地扩散到基体内部。

当 Te 沿晶界侵蚀进入到镍基体中，在晶界处便以杂质形态存在，使晶界的聚合力降低。随着晶界处 Te 浓度的增加，有可能在晶界处形成镍碲脆性化合物，使晶界产生脆化效应，使之塑性降低，在受力作用下容易沿晶界开裂。

2.2 Ni-Cr 二元合金

镍基高温合金中，为提高合金的抗高温氧化性能，通常加入一定量的金属元素 Cr，以便在合金表面形成防护性能好的 Cr_2O_3 为主的氧化膜，提高镍基高温合金的抗高温氧化性能，镍基高温合金实际上是以 Ni-Cr 二元系为基的合金。

为了简化研究体系，使用 Ni-0%Cr、Ni-7%Cr 和 Ni-15%Cr 三种 Ni-Cr 二元模型合金，在 700°C 的环境中保温 100 h，然后使用岛津电子探针元素面分析的方式表征表面电镀 Te 层侵蚀合金基体的情况。测试结果见图 3。

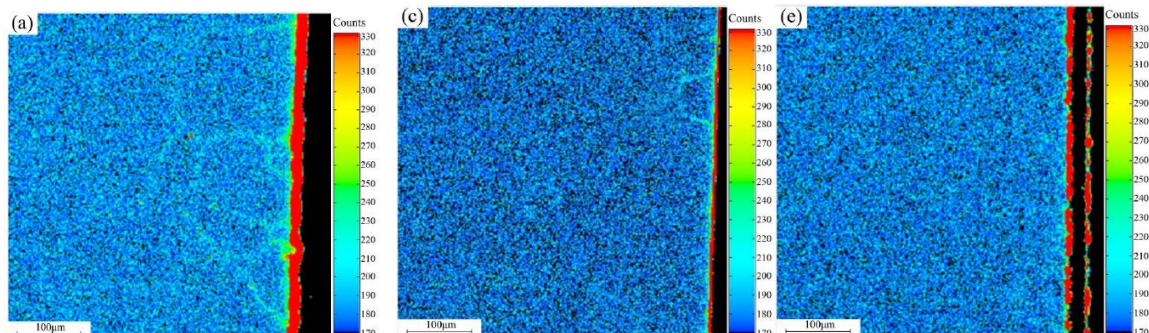


图 3 在 700°C 和 100 h 下不同 Cr 含量的 Ni-Cr 中元素 Te 的面分布特征: a)0%Cr, b)7%Cr, c)15%Cr

测试结果显示，Te 主要存在于表面反应层中，侵入镍铬合金基体的量很低。样品中 Te 的沿晶界侵蚀扩散深度随 Cr 含量的增加逐渐变浅，当 Cr 含量为 15% 时，几乎探测不到 Te 在合金的侵蚀。与此同时，Te 在合金内的均匀侵蚀（晶格扩散侵蚀）深度随 Cr 含量变化不明显。

以往研究资料也说明 Cr 含量高于 15% 的镍基合金可以对晶间裂纹的产生有一定的阻止作用，因此可以提高结构合金材料中 Cr 的含量。但是由于合金是直接暴露在熔盐中，高温氟化物熔盐对合金有极强的腐蚀性（参见岛津 EPMA 应用报告 AP_News_EPMA-059《岛津电子探针研究镍基合金在高温熔盐中的腐蚀行为特征》），因此需要降低 Cr 的含量以降低氟盐的腐蚀效应。所以合金中应该选择添加合适的 Cr 含量，使合金既抗晶间裂纹又耐熔盐腐蚀。

■ 结论

利用岛津 EPMA-1720 型电子探针元素面分析的功能表征了不同温度、不同时间下，表面附着的 Te 元素对纯镍基体和镍铬二元合金基体的侵蚀扩散行为。结果显示：Te 在中低温时主要沿晶界侵蚀进入到镍基体内部，在高温时，侵蚀模式由晶界逐渐转变为晶格侵蚀；Te 在纯镍中的侵蚀深度随实验温度的升高而增加，随侵蚀时间的延长而增加；镍基中添加适量的 Cr 元素可以有效地抵抗 Te 对镍基的扩散侵蚀，特别是改善晶间腐蚀开裂的倾向。

致谢：

感谢中国科学院上海应用物理研究所贾彦彦老师提供的试样和分析指导。

岛津应用云

