

# V 对 K417G 合金高温热腐蚀行为的影响

孙雅茹, 李海全, 张薇薇, 于兴福

(沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

**摘要:** 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和高温在线电化学测量方法, 研究了 V 对 K417G 高温合金 900 °C 热腐蚀行为的影响, 结果表明: 随着 V 含量的增加, 合金的热腐蚀速率呈逐渐增加的趋势。当 V 含量低于 0.6% (质量分数) 时, 腐蚀速率增加较小, 0.6%V 合金的腐蚀速率是 0.016%V 合金的 4 倍, 当 V 含量增加到 1.19% 时, 合金的热腐蚀速率增加 100 倍还多, 腐蚀产物主要为氧化物和硫化物。氧化物主要为 Al、Cr、Co、Ti 和 Ni 的氧化物, 硫化物主要为 NiS、MoS 和 NiCrS, 随着 V 含量增加, S 向基体扩散速度加快, 合金表层中的 Al 和 Cr 的氧化物层越来越薄, 使合金腐蚀层致密性下降, 低 V 时, 硫化物主要在外表面形成, 高 V 时, 硫化物层紧邻基体, 高温极化曲线结果显示, 与 1.19%V 合金相比, 低 V 合金 (0.016%) 的自腐蚀电位向正向移动了 0.4 V, 低 V 合金具有良好的耐热腐蚀性能, 高 V 合金耐热腐蚀性能下降。

**关键词:** K417G 高温合金; V; 腐蚀速率; 腐蚀层; 自腐蚀电位

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2571-06

镍基铸造 K417G 合金是在 K417 合金基础上, 通过减少 Co 和 Ti 的含量, 有效的降低了  $\sigma$  相和铸造疏松形成倾向<sup>[1]</sup>, 合金具有优异的高温强度和组织稳定性, 广泛应用于制作 900 °C 以下工作的航空发动机的涡轮叶片及其它高温用零件。涡轮叶片在高温环境下, 由于燃料燃烧产生的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  以及海洋气氛的联合作用, 易于发生热腐蚀, 加速叶片的失效<sup>[2]</sup>, 近些年来, 研究人员对提高 K417G 合金材料的高温性能等都做了大量研究<sup>[3-5]</sup>, 合金的热腐蚀过程性能研究相对较少。K417 合金在 900 °C 时具有较低的疲劳寿命的原因在于氧化损伤所致, 氧化之所以降低材料的疲劳寿命是由于它可以加快穿晶型裂纹萌生和扩展的速率<sup>[6]</sup>。热腐蚀初期, 表层合金元素发生氧化, 形成氧化物膜, 硫通过氧化膜进入基体, 进一步加速合金的失效, 因此热腐蚀性能对于合金的使用有着重要的意义。钢中加入 V 进行合金化是提高钢力学性能的手段之一, V 在钢中具有阻止晶粒长大, 提高淬透性, 阻止形变奥氏体再结晶及沉淀强化等作用, 可以提高合金的高温持久及抗热疲劳性能<sup>[7]</sup>。本研究讨论 V 对 K417G 在 900 °C 下热腐蚀性能的影响, 为提高 K417G 合金高温热腐蚀性能提供实验依据。

## 1 实验

K417G 合金的主要成分 (质量分数, %) 为 Co 15.0, Mn 3.0, Ti 4.75, Zr 0.07, Cr 9.0, Al 5.25, B 0.017, C 0.18, V 0.06~1.50, 其余 Ni, 在合金中分别加入质量分数 (%)

0.016, 0.60, 0.88 和 1.19 的 V, 加入不同 V 的合金分别表示为 V1, V2, V3 和 V4。试验样品是由铸造件经机加工制备而成。

切取腐蚀试样, 打磨平整光亮, 丙酮清洗吹干。在实验过程中, 样品表面涂 2~5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 、质量分数为 75% 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$  混合盐, 刚玉坩埚在 900 °C 下烧成恒重, 涂盐后的试样置于坩埚中, 称量总重。在箱式电阻炉中进行 900 °C 腐蚀 100 h 实验, 每间隔 10 h 取出, 使用天平称量 (感量 0.1 mg), 试样称 3 次取平均值, 绘制腐蚀动力学曲线。将合金加工成标准试样, 测量合金 900 °C, 315 MPa 的光滑持久性能。利用 JSM-5800 型扫描电镜观察和分析试样表面与剖面的形貌, XRD 分析表面腐蚀产物的结构, 极化曲线方法评定合金高温的耐蚀性能。

## 2 结果及讨论

### 2.1 900 °C 高温热腐蚀动力学曲线及持久性能

图 1 为 V 对合金 900 °C 下热腐蚀 100 h 的动力学曲线影响, 图 2 为氧化增重平方与时间的关系曲线。由图 1 和图 2 可知, 在氧化 20 h 前, 合金腐蚀增重曲线均偏离抛物线规律, 其中 V1 和 V2 合金在 40 h 时增重稍有减少, 合金 20 h 后腐蚀动力学曲线遵循抛物线规律。V1、V2、V3 和 V4 的腐蚀速率分别为:  $9.584 \times 10^{-6}$ ,  $3.99 \times 10^{-5}$ ,  $3.595 \times 10^{-4}$  和  $9.695 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ h}$ , 随着 V 含量的增加, 合金的腐蚀速率逐渐增大, V1 腐蚀速率最低, 其次是

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 博士启动 (521101302), 辽宁省教育厅科研项目 (2008502)

作者简介: 孙雅茹, 女, 1965 年生, 博士, 副教授, 沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳 110870, 电话: 024-25691526, E-mail: sunyr65@163.com

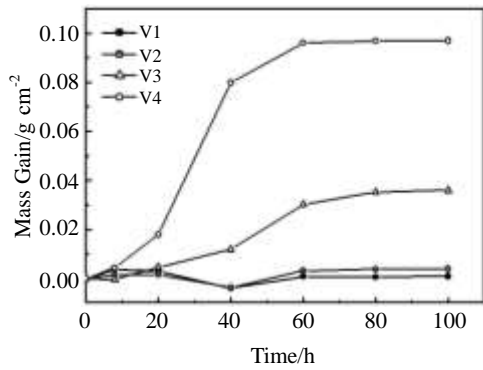


图 1 V 对 K417G 合金 900 °C 热腐蚀 100 h 动力学曲线的影响  
Fig.1 Effect of V on the kinetics curves of hot corrosion of experimental alloys at 900 °C for 100 h

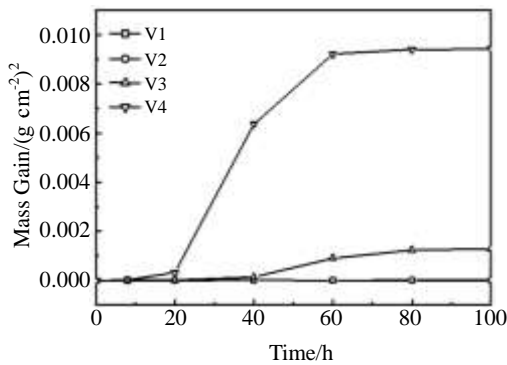


图 2 合金在 900 °C 氧化质量增量的平方与时间关系

Fig.2 Square of mass gain of experimental alloys versus oxidation time at 900 °C

V2, V4 合金的腐蚀速率最大, 是 V1 合金的 100 倍还多, V4 合金是 V3 合金的 2 倍多, V1 和 V2 合金在腐蚀初期有失重现象, 40 h 时失重更多。合金的热腐蚀分为起始阶段和增长阶段, 腐蚀初期增重较快, 熔盐腐蚀属于加速腐蚀, 但起始阶段很短, 合金在 5 h 前, 氧化膜增长缓慢, 尤其是 V1 和 V2 合金增长更慢, 当 V 含量达到 0.88% 时, 增长速度变快; 初期形成的氧化膜处于快速增长阶段后, 40 h 后氧化增重达到平稳增长阶段。V1 和 V2 合金在初期还有失重现象发生, 这与合金表面形成的腐蚀产物有关, 由于合金初期形成的保护性氧化膜会发生破裂<sup>[8]</sup>以及在腐蚀过程中反应产生的挥发性物质所致<sup>[9-11]</sup>。

腐蚀达到 100 h 时, V3 和 V4 合金表面腐蚀层已出现严重的脱落现象, V4 合金脱落最严重。以上结果显示当 V 含量超过 0.88% 后, 合金腐蚀速率加快。

V 含量为 0.016%, 0.60%, 0.88% 和 1.19% 对应的合金 900 °C/315 MPa 的光滑持久性能分别为 21.85, 44.37, 59.88 和 88.33 h。随着 V 含量的增加, 力学性能呈升高趋势, 与 0.88% 合金相比, V 含量增高到 1.19% 时, 持

久性能增加了 47.5%, 而热腐蚀速率增加了 2.7 倍, 热腐蚀性能下降。

## 2.2 腐蚀产物分析

图 3 为合金经 900 °C 热腐蚀 5 h 后试样表面形貌及能谱。图 4 为合金热腐蚀 100 h 后表面产物 XRD 图谱。

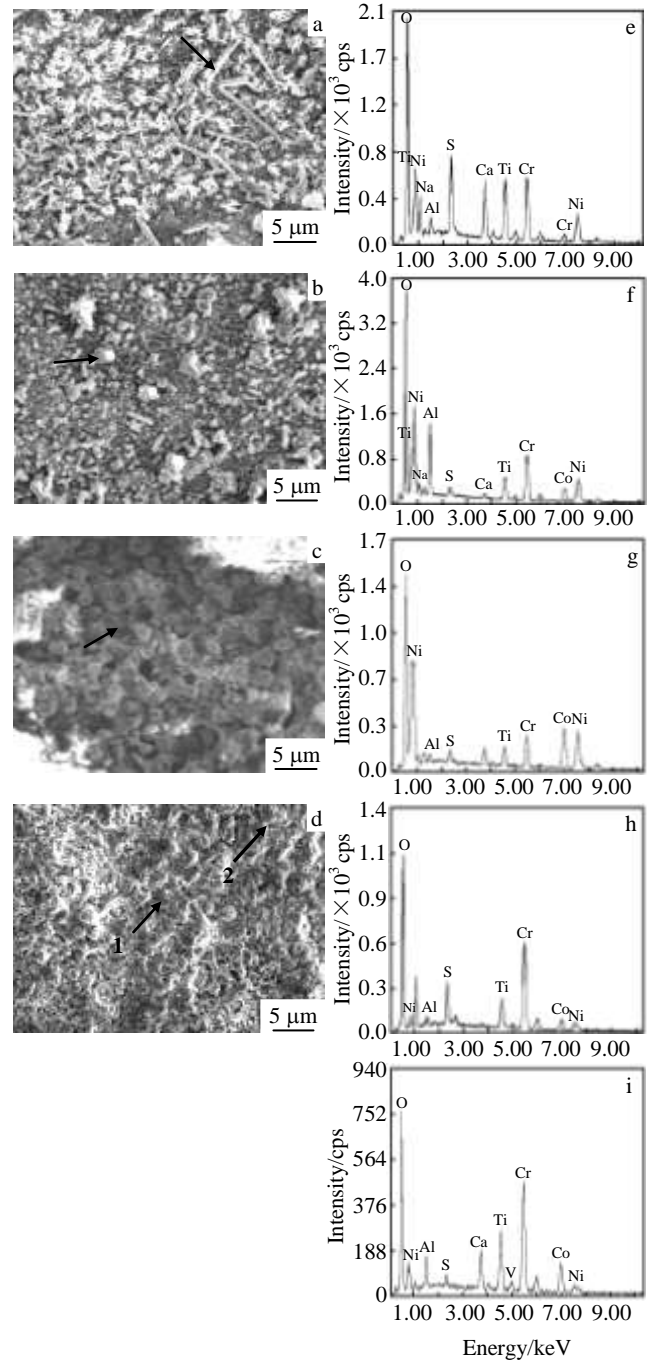


图 3 合金在 900 °C 腐蚀 5 h 后的表面形貌和能谱  
Fig.3 Surface morphologies and EDS spectra of the experimental alloys after heat corrosion at 900 °C for 5 h: (a) V1; (b) V2; (c) V3; (d) V4; (e) EDS spectrum in Fig.3a; (f) EDS spectrum in Fig.3b; (g) EDS spectrum in Fig.3c; (h) EDS spectrum of point 1 in Fig.3d; (i) EDS spectrum of point 2 in Fig.3d

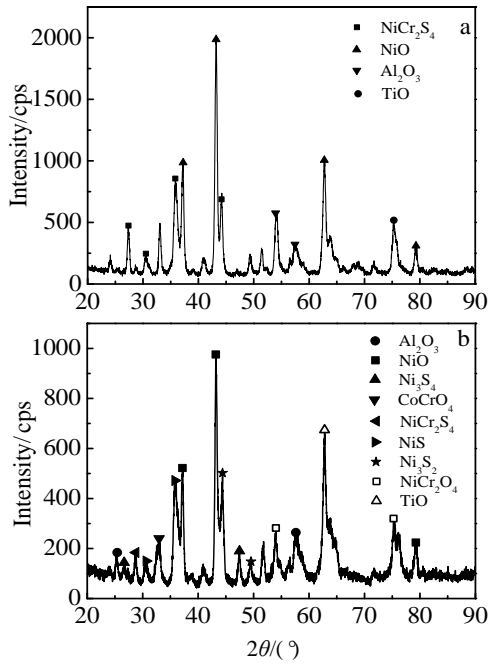


图 4 合金 900 °C 腐蚀 100 h 试样表面的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of surface oxidation after heat corrosion at 900 °C for 100 h: (a) V1 and (b) V4

由图 3 可以看出, 在氧化初期 (5 h), 合金表面形成了针状 (图 3a) 和块状氧化物 (图 3b), 针状相和块状相主要为含 Al、Cr 和 Ni 的氧化物和硫化物, 针状相主要为 Al、Cr 的化合物(图 3e), 疏松块状相 (图 3c) 含硫较多 (图 3f), 而凸起的块状相(图 3b)含硫相对较少 (图 3g), 主要为 Ni、Cr、Al 和 Ti 等的氧化物 (图 3f、

3g、3h), 其中细长的块状相 (图 3a) 含 Al 较多 (图 3f), 除此之外, 图 3d 中 2 点还有 V 的氧化物 (图 3i)。当氧化时间增加到 100 h 时, 图 4 结果显示表面腐蚀产物主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、NiO、NiCrO 及硫化物, 随着 V 含量增多, 合金表面除了生成 NiCr<sub>3</sub>S 化合物外, 还有 NiS, 合金氧化表层 NiS 及 NiCr 氧化物增多。

### 2.3 合金的热腐蚀剖面形貌

图 5 为不同钒含量合金经 900 °C 氧化 100 h 的剖面形貌。图 5 显示, 表面氧化层主要分为 3 层, 即氧化外层, 中间层及靠近基体的过渡层。V1、V2、V3 和 V4 合金的腐蚀层穿透深度分别为 640, 760, 960 和 1040 μm, V4 合金表面氧化层的厚度最大, V1 合金表面层较致密, 其次是 V2 合金, V 含量超过 V2 合金含量后, 合金的表层变得越来越疏松, 腐蚀层明显增厚, 空洞疏松增多, 尤其是 V4 合金氧化外层已经逐渐脱离中间层, 产生脱落现象。由以上结果可知, 900 °C 下熔盐腐蚀 100 h, V1 和 V2 合金耐腐蚀性最好, V1 合金几乎无影响, 其次是 V2 合金, 合金 V3 和 V4 的耐腐蚀性下降。

图 6 为合金在 900 °C 下腐蚀 100 h 后表面层剖面元素分布图。由图 6 可以看出, 合金外层富 Al、Ti、Ni、Cr 和 Co 等元素, 形成 Al、Ti、Cr、Ni 和 Co 的氧化物, 靠近外层处合金元素 Ni、Ti 元素贫化, 除了氧化物外, 还有硫化物, 硫化物主要为 Ni 的硫化物以及深层处的 MoS。随着 V 含量的增加, 氧化物层的厚度及致密性有所差异, 尤其是硫化物层的深度发生了较大的改变。V1 合金 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层较致密, 紧邻外表层, 硫化物主要在外表层形成, 并没有深入到基体中, 说明 V1 合金在氧化过

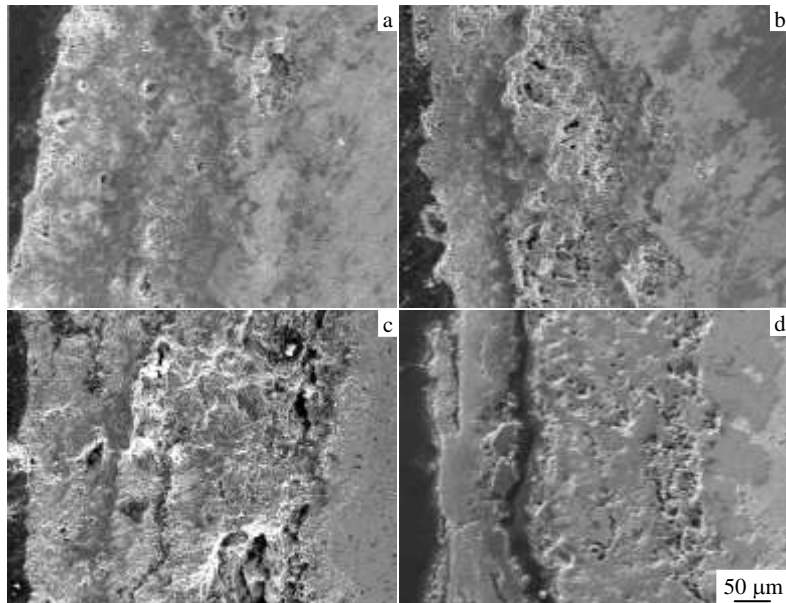


图 5 合金在 900 °C 腐蚀 100 h 后的腐蚀产物剖面形貌

Fig.5 Cross-section SEM morphologies of the alloy after heat corrosion at 900 °C for 100 h: (a) V1, (b) V2, (c) V3, and (d) V4

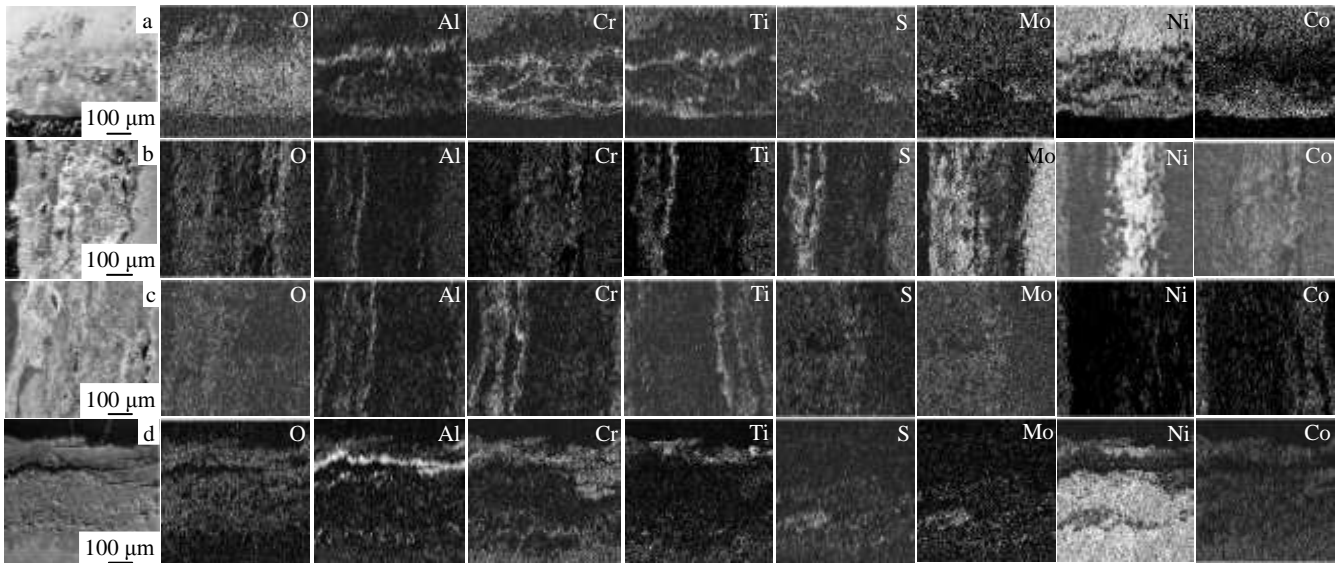


图 6 合金在 900 °C 下腐蚀 100 h 后的腐蚀产物剖面形貌与元素分布

Fig.6 Cross-section SEM morphologies and the element maps of the alloy after heat corrosion at 900 °C for 100 h:

(a) V1, (b) V2, (c) V3, and (d) V4

程中氧和硫的扩散速度较慢，加上 Cr 的氧化层较厚，使 V1 合金具有良好的耐熔盐的腐蚀能力。在 V2 合金中除了外层形成 Al、Cr、Ni 和 Co 的氧化物外，硫化物层向内扩散，除了在表面形成外，紧邻外表面也产生了硫化物，与 V1 合金相比较，S 向基体的扩散速度增大，但由于表层 Cr、Ni 等的氧化物层厚度较大，致密度也较高，因此合金也保持较好的耐腐蚀性。当 V 含量逐渐增大到 V3 合金的含量后，S 向内扩散的速率明显增大，V3 合金的硫化物层位于中间层，而 V4 合金的硫化物层紧邻基体，在内层有 MoS 形成，在 XRD 分析中没有 MoS，可能由于腐蚀层增厚，MoS 位于腐蚀内层的原因。在 V4 合金中，Al 和 Cr 的氧化层厚度逐渐减少，外层 Al 氧化层脱离基体，是产生脱落的主要原因。以上结果显示，随着 V 含量的增多，合金的耐热腐蚀性逐渐下降，合金 V1 和 V2 合金处于同一水平，耐蚀性优良，而 V3 和 V4 合金耐蚀性降低幅度较大，耐蚀性较差。

#### 2.4 动电位极化法测量合金 900 °C 熔盐中的耐蚀性

选取 V1 和 V4 合金进行 900 °C 熔盐中的极化曲线测量，结果如图 7 所示。

动电位极化方法是加速试样表面腐蚀的过程，极化曲线包括阴极极化和阳极极化区两个部分，在阴极极化过程中，试样的表面发生钝化膜的生成与溶解，试样处于稳定反应的过程，也是基体元素向外相对扩散的过程；当电流达到最低点的时候，试样调整到在高温下自腐蚀的状态。呈现出试样本身的性质。过了自腐蚀电位之后进入阳极极化区，熔融盐中的离子，在电流电位的作用

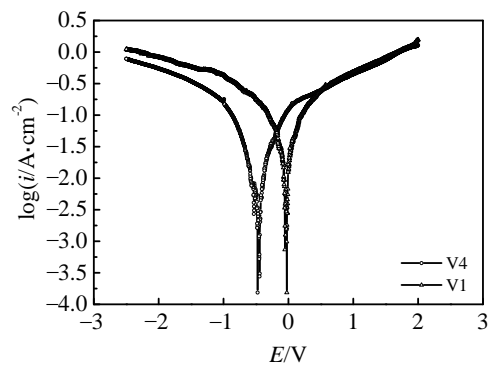


图 7 合金在 900 °C 熔盐下的电化动电位极化曲线

Fig.7 Polarization curve of the alloys in molten salt at 900 °C

下加速对试样表面的腐蚀。试样表面呈现出腐蚀严重的迹象，在电位变化很小的瞬间，腐蚀电流变化极为明显，试样表面的破坏更加严重。随着电位增大，钝化膜的生长速率始终小于其溶解速率，将试样表面形成的钝化膜击穿，继续侵蚀基体，电流瞬间增大，直接进入过钝化区。自腐蚀电位和腐蚀电流是评定合金耐腐蚀性能的重要指标。由图 7 可以看出，V1 和 V4 合金在阳极极化区内几乎没有维钝区间，说明该合金在高温介质中表面形成的氧化物膜还不够致密，尤其是 Al 和 Cr 的氧化物膜，不足以抵抗介质的腐蚀。V1 和 V4 合金的自腐蚀电位分别为 -0.042 和 -0.446 V，V1 合金的自腐蚀电位明显向正移动，移动大约 0.404 V，V1 合金耐熔盐的腐蚀性提高。

## 2.5 讨论

热腐蚀过程不仅是合金元素进行选择性氧化的过程,同时也是氧化和硫化共存的过程<sup>[12,13]</sup>,合金表面的熔盐发生分解,产生 O<sub>2</sub> 和 S 离子,其中 O 与合金中的 Al、Cr、Ni、Co 及 Ti 等元素在熔盐膜下发生氧化,形成 Al、Cr、Ni、Co 及 Ti 的氧化物,在高温下,元素与 O 的亲合力增大,使得元素迅速向表层扩散形成致密的氧化物层,动力学曲线上表现为氧化增重增大,根据多元合金选择性氧化的基本规律<sup>[14]</sup>,在氧化初期优先发生 Cr 的氧化,同时发生 Al 的内氧化<sup>[12]</sup>,Cr、Al 氧化物的形成,使合金基体中的 Cr 和 Al 元素向外层扩散,而其他合金元素在次外层中富集,形成 Al、Cr、Ni、Co 及 Ti 等的氧化物,这些氧化物膜阻碍了 O 的向内扩散和金属元素的向外扩散。随着熔盐中 O 的消耗,导致氧化物界面处 S 的分压上升,S 通过疏松氧化物膜进入合金基体,进行选择性的硫化,生成 Ni、Ni-Cr 以及 Mo 的硫化物,在硫化物周围造成 Ni、Mo 和 Cr 的贫化,进一步加剧了合金元素的扩散。同时随着熔盐中 O 的消耗,溶液呈碱性,使得 Cr 和 Al 的氧化物发生溶解,溶解产物相界面迁移,又重新生成 Cr 和 Al 的氧化物,溶解与长大交互作用,使腐蚀层表面疏松。观察合金表面层剖面图(图 6)可知,V1 合金最致密,没有产生疏松,因此氧化增重很小,V2 合金疏松增多,氧化增重稍高于 V1 合金,随着 V 含量的增多,尤其是 V4 合金疏松量明显增大,表现为氧化速率迅速增大,尤其是氧化初期,动力学曲线偏离了抛物线规律。当疏松增多,S 沿基体向内层扩散的速度也逐渐增大,表现为在内层形成硫化物层,当氧化物的生成速度落后于溶解速度时,表层产生脱落。

V 是钢中十分重要的微合金元素,加入适量的 V 可以显著的提高钢的性能,主要是由于 V 在钢中能够阻止形变奥氏体再结晶及晶界强化等作用结果<sup>[7]</sup>。

钒对 K417G 合金高温抗热腐蚀性能影响显著。V 是强氧化元素,易于与氧形成化合物<sup>[7]</sup>,当 V 含量增大,V 在晶界析出形成晶界化合物,晶界是氧快速扩散的通道,晶界氧化物的形成大量消耗了晶界的 O,进而引起晶界 S 的分压升高,使 S 沿晶界向内扩散,形成的硫化物疏松,易于形成空洞,使合金的耐腐蚀性下降。当 V 含量在 0.6 时,合金耐蚀性保持较高的水平,但当 V 含量进一步增加,会降低合金高温下的耐蚀性能。

## 3 结论

1) 随着 V 含量的增加,合金 900 °C/315 MPa 的持久性能逐渐升高,而合金的热腐蚀速率增大,低 V 时,合金具有低的腐蚀速率和较低的持久性能;当 V 含量增

加到 0.88% 时,腐蚀速率快速增大,当 V 含量达到 1.19% 时,腐蚀速率是 V1 合金的 100 倍还多,与 0.88%V 合金相比,1.19%V 的合金持久性能增加了 47.5%,而腐蚀速率提高了 2.7 倍,耐热腐蚀性能降低。

2) 合金腐蚀层共分为 3 层,即氧化外层、中间层和内层。低 V 合金腐蚀层致密,高 V 合金腐蚀层疏松,1.19%V 合金氧化外层脱落。

3) 合金腐蚀产物为氧化物和硫化物,腐蚀层主要形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> 等氧化物,低 V 合金表层形成 NiS,随着 V 含量增加,除 NiS 外,还形成了 NiCrS 及 MoS。

4) 随着 V 含量增加,S 向基体的扩散速度加快,低 V 合金硫化物位于外表层,数量少,高 V 合金硫化物数量增多,疏松,并靠近基体的内层。

5) 氧化外层的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不断溶解,使高 V 合金产生外层脱落现象。

## 参考文献 References

- [1] Yang Y H, Xie Y J, Wang M S. *Materials & Design*[J], 2013, 51: 141
- [2] Yang G L, Yu L X, Jia D. *Materials Science Forum*[J], 2014, 788: 433
- [3] Liu Feng(刘峰), Ai Suhua(艾素华), Wang Yuechen(王跃臣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(3): 267
- [4] Wang Donglin(王东林), Li Jiabao(李家宝), Jin Tao(金涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1294
- [5] Zhang Liang(张亮). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2006, 26(3): 7
- [6] Chen Lijia(陈立佳), Wang Zhongyuan(王中光), Yao Ge(姚戈) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1999, 35(11): 1144
- [7] Yong Qilong(雍岐龙), Yan Shengong(阎生贡), Pei Hezhong(裴和中) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 1998, 10(5): 63
- [8] Ecer G M, Meier G H. *Oxid Met*[J], 1979, 13(3-4): 119
- [9] Ben G, Abderrazik, Moulin G *et al. Oxid Met*[J], 1990, 33(3): 191
- [10] Li Yun(李云), Yuan Chao(袁超), Guo Jianting(郭建亭) *et al. Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2003, 24(1): 75
- [11] Gurrappa I. *Oxid Met*[J], 1999, 51(5-6): 353
- [12] Guo M H, Wang Q M, Gong J. *Corrosion Science*[J], 2006, 48(9): 2750
- [13] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metal*(金属高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 147

- [14] Li Yun(李 云), Guo Jianting(郭建亭), Yuan Chao(袁 超) *et al.* 蚀与防护学报[J], 2005, 25(4): 250  
*Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐

## Effect of V on Hot Corrosion Behavior of K417G Alloy at 900 °C

Sun Yaru, Li Haiquan, Zhang Weiwei, Yu Xingfu  
(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

**Abstract:** The effect of V on hot corrosion behavior of cast Ni-base superalloy K417G exposed to 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25%NaCl at 900 °C for 100 h has been investigated by thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray spectrum (EDS), and corrosion resistance was obtained by measuring the polarization curve at 900 °C. The results show that the hot corrosion rate of the alloy with 0.016% V content is almost unchanged, the hot corrosion rate of alloy increases with the increase of V content, but the hot corrosion rate of alloy with 1.19% V content is 100 times more than that of the low V alloy. The corrosion product on the surface of K417G alloys is found to be composed of oxides and sulfides. The oxides consist of Al, Cr, Co, Ti and Ni, while the sulfides include NiS, MoS and NiCrS. With the content of V content increasing, S element diffuses toward to interlayer, and the layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> becomes thinner; hence the inner sulfides layer formed in the alloy with 1.19% V decreases the corrosion resistance. Compared with the alloy with 1.19% V, the corrosion potential of the alloy with 0.016% V shifts 0.4 V toward positive direction, and the corrosion resistance is better than that alloy with high V content.

**Key words:** K417G alloy; V; corrosion rate; corrosion layer; corrosion potential

---

Corresponding author: Sun Yaru, Ph. D., Associate Professor, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-25496502, E-mail: sunyr65@163.com