

# 两种铸造镍基合金的高温氧化行为

高 双<sup>1,2</sup>, 侯介山<sup>1</sup>, 杨 飞<sup>1</sup>, 王常帅<sup>1</sup>, 周兰章<sup>1</sup>

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 利用热重分析法、XRD 和 SEM (EDS) 对比研究了 700 °C 超超临界发电机组用 K317 和 K325 铸造合金在 900 和 1000 °C 大气环境下氧化行为。结果表明, K317 的氧化性能要优于 K325。在 900 °C 氧化时, 2 种合金的氧化增重遵循抛物线规律, 而在 1000 °C 氧化时, 氧化增重均分段遵循抛物线规律。K317 的氧化膜分 3 层, 外层是 NiO、TiO<sub>2</sub> 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 中间层是致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 内层是内氧化产物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而 K325 的氧化膜分 2 层, 外层是 NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 内层是致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和嵌入的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 颗粒, 没有内氧化现象发生。在 1000 °C 氧化时, K325 中的 Mo 严重被氧化形成挥发性 MoO<sub>3</sub>; 同时氧化膜发生了局部剥落现象, 氧化膜的附着性相对较差。

**关键词:** 镍基高温合金; 抗氧化元素; 氧化动力学; 氧化机理

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0960-07

随着能源和环境问题日渐严重, 提高火力发电的发电效率, 并减少污染物排放成为必然趋势。为了实现此目的, 世界各国先后提出发展 700 °C 超超临界发电技术的计划<sup>[1,2]</sup>。该技术对材料的高温性能要求更为苛刻, 很多热端部件都需要采用抗热氧化腐蚀能力更佳的镍基合金。我国已经开展了先进超超临界发电机组用材的研究, 其中, 拟采用 K317 和 K325 2 种镍基合金来制备该机组上大型的壳体和阀体铸件。目前, 国内外还没有关于这 2 种合金氧化行为的研究报道。因此, 有必要借鉴相近合金的研究方法和氧化机理, 作为该研究的理论依据, 如 IN617 和 IN625。研究发现在 IN617 合金中起到抗氧化作用的元素有 Cr、Al 和 Ti<sup>[3]</sup>, 而且 IN617 合金在 1100 °C 氧化 24 h 时, 会发生氧化膜剥落现象, 且伴有 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发反应 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → CrO<sub>3</sub>), 上述现象都会严重降低合金抗氧化性能<sup>[4-6]</sup>。而 IN625 合金中的抗氧化元素主要是 Cr 和 Nb 元素, 其中 Nb 易与氧发生氧化反应, 在氧化膜表面形成 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 氧化物颗粒, 而 IN625 合金中 Al 和 Ti 元素含量有限, 对合金的抗氧化性能影响较小<sup>[7,8]</sup>。除了以上这些抗氧化元素之外, 2 种合金中的其它合金元素也会参加氧化反应, 如 Co 和 Mo 等, 也对合金的氧化性能产生影响<sup>[5]</sup>。

作为电站用材, 合金的高温氧化性能是一项重要的技术指标, 因此有必要系统地对这 2 种铸造合金的高温氧化行为进行研究。本工作通过对比研究 K317

和 K325 铸造合金在不同温度下的氧化行为, 研究了合金元素以及不同氧化物对合金氧化性能的影响, 并分析和探讨了 2 种合金的氧化机理, 以期为此 2 种合金的工程应用提供实验基础与理论依据。

## 1 实 验

2 种合金的化学成分如表 1 所示。从含有抗氧化元素方面来说, 2 种合金的成分特点是含有相似的 Cr 含量; 但 K317 中除 Cr 元素外, 还含有 Al 和 Ti 抗氧化元素; 而在 K325 中添加了 3.8%Nb(质量分数)元素, 未添加 Al 和 Ti, 且 Nb 含量明显大于 K317 中 Al 和 Ti 总和。2 种合金经真空感应熔炼制备, 并在真空条件下浇铸试棒; 对合金试棒进行固溶处理 (1200 °C 保温 2 h, 水淬), 然后加工成 8 mm×8 mm×3 mm 的标准试样, 用金相砂纸逐级打磨至 2000#, 最后用乙醇清洗、去油、烘干后待用。在 900 和 1000 °C 条件下利用静态增重法进行氧化实验, 每个温度下选用 3 个标准试样进行实验, 使用精度为 0.1 mg 的电子天平对试样称重, 并使用游标卡尺精确测量试样尺寸后, 将试样放入箱式电炉, 在空气中氧化一定时间 (分别为 1、5、10、30、50、80、100 h) 后取出装有试样的坩埚 (主要成分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>), 迅速加盖, 防止氧化物崩落, 冷却至室温后在电子天平上称重, 取 3 个试样的平均值。利用 XRD、SEM 和 EDX 分析试样氧化膜的组成与形貌, 并对氧化膜横截面进行观察和分析。

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家能源局项目(NY20150102); 国家自然科学基金(51571191)

作者简介: 高 双, 男, 1988 年生, 博士, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971907, E-mail: gaoshuang\_alloy@163.com

表 1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the experimental K317 and K325 alloys (wt%)

Element	Cr	Mo	Al	Ti	Co	Nb	Ni
K317	22	8	1.2	0.4	12	-	Bal.
K325	21.6	9	-	-	-	3.8	Bal.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化动力学

图 1 为 2 种合金在 900 和 1000 °C 的恒温氧化动力学曲线。研究表明<sup>[8,9]</sup>, 高温合金主要分为 2 个阶段: 氧化初期和氧化后期。氧化初期, 氧气直接与合金表面元素反应形成氧化物或氧化膜, 氧化速度较快; 氧化后期, 反应物质以正负离子形式经过氧化膜扩散传质进行结合, 故后期的氧化反应受控于元素扩散, 氧化速度较慢。本实验合金的氧化行为也表现出同样的规律, 并遵循抛物线规律, 如图 1a 所示。同时发现在相同的时间和温度时, K317 的氧化增重小于 K325, 表明了 K325 氧化程度较大。

根据氧化动力学理论, 金属的氧化速率由氧离子和金属离子通过氧化膜的扩散控制, 可表示为<sup>[8]</sup>:

$$\Delta m^2 = K_p t \quad (1)$$

式中,  $\Delta m$  为单位面积氧化增重;  $K_p$  为抛物线速率常数;  $t$  为氧化时间。以氧化时间为横坐标, 氧化增重的平方为纵坐标做图。如图 1b 所示, 在 900 °C 时, 2 种合金的氧化增重平方与氧化时间成较好的线性关系; 而在 1000 °C 时, 2 种合金是分段遵循抛物线规律, 说明在该温度下有 2 个抛物线速率常数, 并存在 1 个转变时间点。如表 2 所示, K325 的转变时间点是 7 h (红点标记), 且  $K_{p1} > K_{p2}$ , K317 的转变时间点是 14 h (红点标记), 且  $K_{p1} > K_{p2}$ 。有研究表明<sup>[10]</sup>, 在氧化期间, 抛物线速率常数的变化, 说明了氧化机制发生了改变, 氧化由表面反应控制转化为扩散控制, 且扩散控制的氧化速率要明显低于表面反应控制的氧化速率。本研究发现 K317 的转变时间点要晚于 K325, 说明 K317 氧化膜的抗氧化性能更佳, 有效地降低了氧化速率, 延迟了氧化机制的转变时间。氧化膜的氧化性能与其致密性和组成有关。

### 2.2 氧化物的组成

图 2 为 2 种合金在 900 和 1000 °C 氧化不同时间后的表面氧化物组成。由图 2a 可知, 在不同温度氧化 100 h 后, K317 的氧化膜组成基本相同, 主要由 NiO、TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组成; 其中 NiO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在氧化一开始 (氧化 5 h) 就已形成, 而 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub>

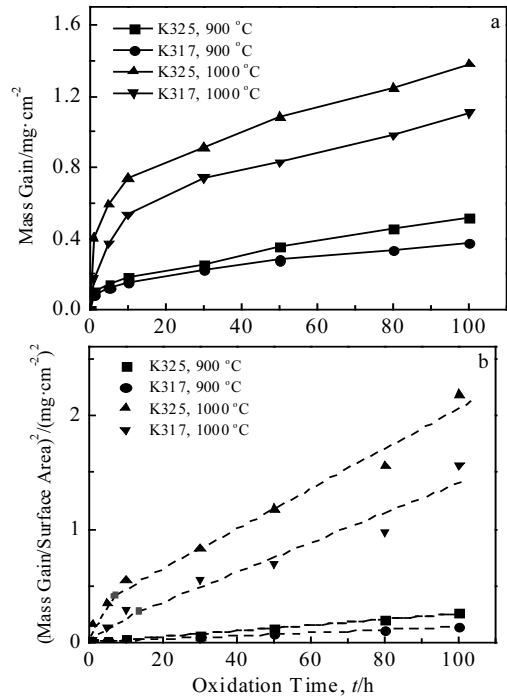


图 1 2 种合金在不同温度下的氧化增重曲线和氧化动力学曲线  
Fig.1 Mass gain vs time curves (a) and oxidizing dynamic curves (b) of the two alloys

表 2 2 种合金的氧化抛物线速率常数  $K_p$

Temperature/°C	K317		K325	
	$K_{p1}$	$K_{p2}$	$K_{p1}$	$K_{p2}$
1000	$1.80 \times 10^{-2}$	$1.31 \times 10^{-2}$ (>14 h)	$5.05 \times 10^{-2}$	$1.78 \times 10^{-2}$ (>7 h)
900	$1.38 \times 10^{-3}$	-	$2.57 \times 10^{-3}$	-

是氧化 100 h 后形成的, 说明 NiO 会与 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结合形成更稳定的 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石; 同时 Ti 不断通过氧化膜而向外扩散, 并被氧化形成了 TiO<sub>2</sub> 氧化物。由图 2b 可知, 同样的规律, 不同温度下 K325 氧化膜的组成基本一样, 主要由 NiO、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 组成。同时, 发现在图 2b 中的衍射谱②上 NiO 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰 (标记 1 和 2) 相比图 2a 中衍射谱②上的更为明显, 说明 K325 在氧化初期更容易形成 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NiO 氧化物, 这与 K317 氧化初期的氧化膜组成有明显的区别。分析其原因, 可能是 K317 中含有多种活性元素, 如 Al 和 Ti, 这些元素共同参加氧化反应, 降低了 Ni 被氧化的机率, 故 K317 只有少量的 NiO 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 形成。还发现当 K325 经过 1000 °C/100 h 氧化后, 基体  $\gamma$  的衍射峰明显增强 (衍射谱

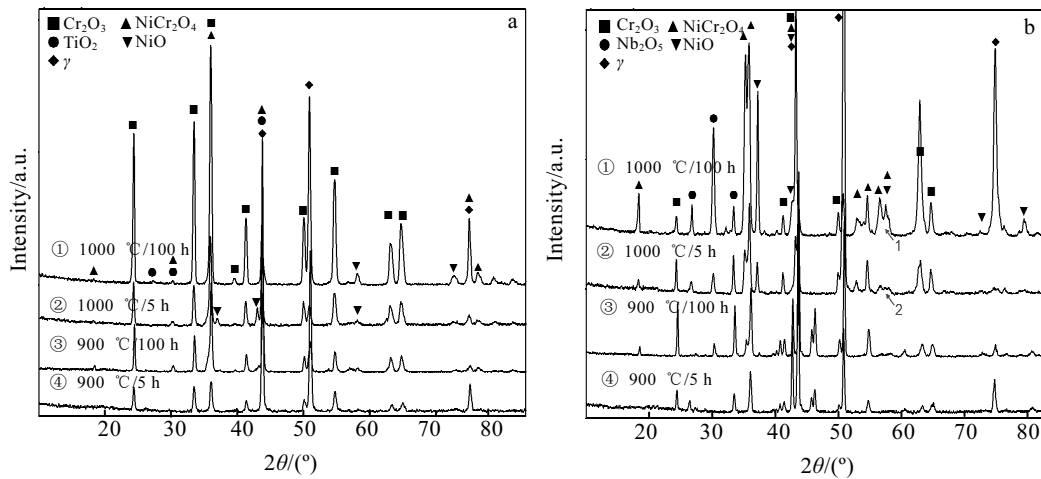


图 2 在不同温度下 2 种合金氧化不同时间后的表面氧化物 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of oxide scales of K317 (a) and K325 (b) after oxidation at 900 and 1000 °C for different time

①上), 造成这种现象的主要原因是表面氧化膜的剥落, 导致氧化膜变薄或基体暴露。因此, XRD 能检查到更多的基体  $\gamma$  相, 造成  $\gamma$  相的衍射峰增强。

同时, 对实验用的坩埚进行相应的观察和检测。发现装有 K317 试样的坩埚没有脱落的氧化物; 而装有 K325 试样的坩埚内均残留少量的氧化物颗粒, 且内壁成深绿色; 尤其是 1000 °C 时使用的坩埚, 对该坩埚壁取样进行 XRD 分析 (图 3), 发现深绿色的附着物是  $\text{MoO}_3$  氧化物, Mo 元素在 700 °C 以上会与氧反应而生成绿色的挥发性的  $\text{MoO}_3$ , 挥发后沉积在坩埚的内壁上<sup>[11]</sup>; 同时, 结合后文 2.3 节的分析, 可确认残留的氧化物颗粒是  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 。

### 2.3 氧化表面及形貌分析

图 4 为 2 种合金在 900 和 1000 °C 氧化 100 h 时后表面氧化物的形貌。由宏观形貌图 (图 4a 和 4c) 可知, K317 在 900 °C 下的氧化膜更加致密, 然而氧化物颗粒之间仍有缝隙存在。结合图 4e 和表 3 分析, 在 900 °C 氧化后, K317 表面颗粒状氧化物 (位置 2) 是富 Cr 的, 且含少量 Ti 和 Ni, 结合 XRD 分析结果可知, 这些氧化物颗粒应该是 NiO、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  复合物。由于长时间高温氧化, 氧化产物交错而生, 各个区域基本都是不同氧化物共生。在 1000 °C 时, K317 表面氧化物明显长大, 形成较大的瘤状氧化物 (位置 5)。瘤状氧化物是由细小球形颗粒聚集而成, 富含 Cr 和 Ti, 是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  混合物。对比图 4b 和图 4d 可知, 在 1000 °C 氧化时, K325 表面氧化膜发生了明显的恶化; 在 900 °C 氧化时, K325 表面氧化物是由尖晶石状的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (图 4f 中位置 3) 和颗粒状的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

(图 4f 中位置 4) 组成。而在 1000 °C 氧化时, K325 的表面氧化物出现了局部剥落现象 (图 4d 中位置 1), 被暴露的深层氧化膜为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 而在未剥落的氧化物表面上分布着致密的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  尖晶石 (图 4h 中位置 7), 同时附着少量富 Nb 和 Ni 的颗粒状氧化物 (图 4h 中位置 6), 该氧化物为  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和 NiO 共生。在 1000 °C 氧化时, 氧化物的剥落现象严重导致 K325 氧化性能下降。分析认为, K325 在氧化过程中, 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜表面形成了大量的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , 2 种氧化物之间的内应力过大是造成氧化物剥落的主要原因, 内应力主要来源于生长应力和热应力, 生长应力是  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的 PB 值 (氧化产物与对应的纯金属的体积比) 不同所引起的<sup>[12, 13]</sup>, 而热应力是由于  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的热膨胀系数的差异, 造成 2 种氧化物在降温或升温的

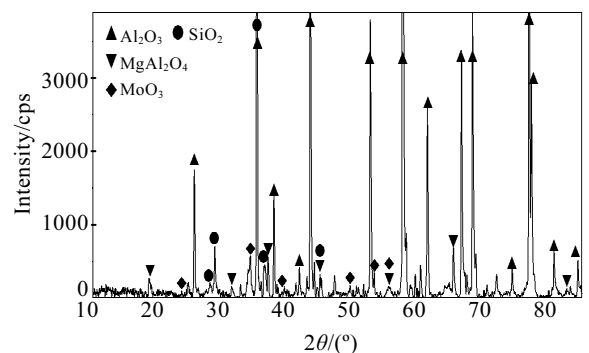


图 3 K325 氧化实验用坩埚壁样品 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the crucible used in K325 oxidation experiments at 1000 °C for 100 h

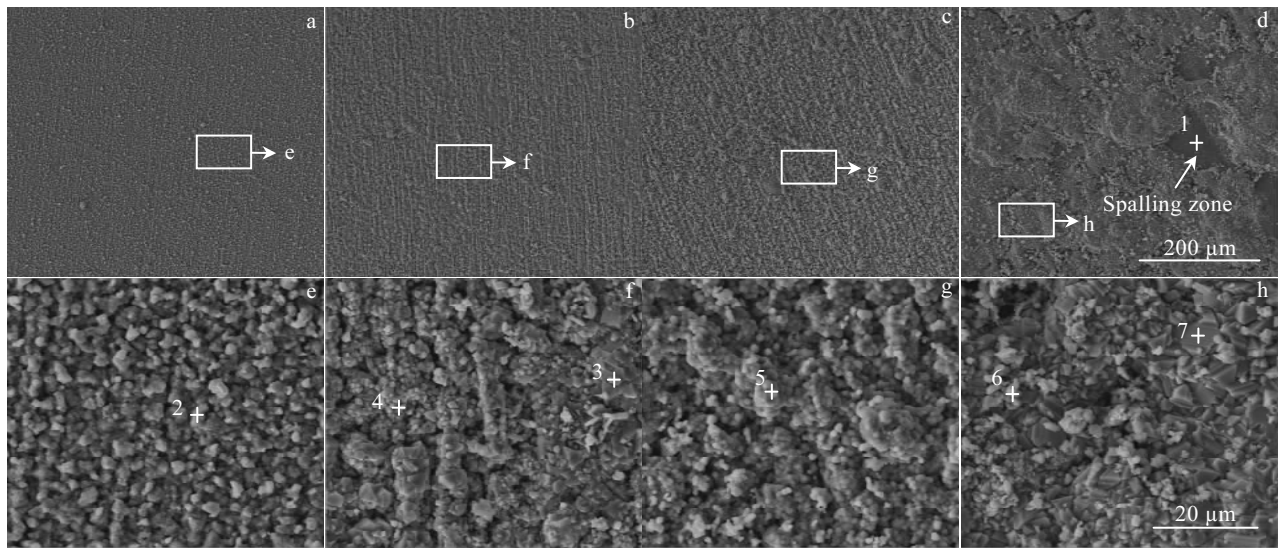


图4 2种合金在900和1000℃下氧化不同时间的氧化膜形貌

Fig.4 SEM images of the oxide scales of the two alloys after oxidation for 100 h at 900 °C (a, b, e, f) and 1000 °C (c, d, g, h): (a, c, e, g) K317; (b, d, f, h) K325

表3 图4中氧化膜表面不同位置的EDS分析

Table 3 EDS analysis of the oxide scales of the two alloys in Fig.4 (at%)

Point No.	O	Al	Cr	Ti	Nb	Ni
1	61.37	-	37.49	-	0.43	0.71
2	69.77	0.24	28.79	0.81	-	0.40
3	54.09	-	33.76	-	0.28	11.87
4	52.00	-	44.58	-	0.37	3.06
5	60.11	0.34	32.80	6.39	-	0.34
6	60.56	-	15.65	-	13.36	10.43
7	54.61	-	23.94	-	0.60	20.85

过程中体积变化不一致而产生的内应力<sup>[14]</sup>, 以上两方面共同作用, 使氧化物之间产生了较大的内应力, 从而导致局部  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  尖晶石从  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层上剥落, 残留在坩埚内。

#### 2.4 氧化物横截面形貌及元素分布

经过 SEM 分析可知, K317 在不同温度下的氧化膜中元素分布大致相同。图 5 为 K317 在 1000 °C 氧化 100 h 后氧化膜截面形貌及 EDS 元素面分布图。氧化膜平均厚度为 24.4 μm。整个氧化膜共分为 3 层, 其中最外层富集 Ti 和 Ni; 结合 XRD 和氧化物表面形貌分析结果可知, 该层主要为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{NiO}$  的混合物; 中层为致密的富 Cr 的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层, 同时在其内部分布着大量合金基体凸起, 这种结构有助于提高该氧化层与基体的结合力, 可以防止  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物膜的剥落。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层为人们熟知, 对合金的氧化性能起主导作

用。内层为富 Al 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化物。由截面形貌图可以看出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有 2 种分布方式; 首先,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均匀地分布于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层/合金基体界面处, 提高氧化层的致密性和附着性<sup>[15]</sup>; 其次,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  如树根状向基体内延伸分布, 研究表明这种“钉楔”状的氧化物有助于提高氧化膜的附着性<sup>[10]</sup>。此外, Mo 和 Co 元素未出现明显的浓度偏聚现象, 说明 Mo 已形成挥发性  $\text{MoO}_3$  而扩散到周围环境中; 而 Co 是一种活性较低, 抗氧化能力较强的元素, 且在氧化膜中的扩散速率慢, 导致它需要较长时间才能发生氧化反应。有关研究发现, 当 IN617 合金在 850 °C 氧化 28 d 时, 才发现少量的 Co 元素扩散到氧化膜中而形成氧化物<sup>[5]</sup>。

图 6 为 K325 在 1000 °C 氧化 100 h 后膜截面形貌及 EDS 元素面分布图。与 K317 具有相似的结果, 在不同温度下的元素分布大致相同; 1000 °C 时氧化膜平均厚度为 11.2 μm, 表明 K325 的氧化膜厚度明显小于 K317 氧化膜厚度, 主要是由于在 K325 中不存在内氧化产物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 这种深入到基体内的氧化物是导致 K317 的整体氧化膜更厚的主要原因。K325 的整个氧化膜仅为 2 层, 其中外层富集 Ni 元素, 该层主要为  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{NiO}$  氧化物的混合物,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  是  $\text{NiO}$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  结合的产物; 内层为典型的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物, 氧化层十分致密。在 1000 °C 氧化时, 在氧化层中及其表面上, 局部富集 Nb 元素, 可知该区含有  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  氧化物。相关研究表明<sup>[7]</sup>, Nb 发生氧化的氧势和氧分压分别为 -146.2 kJ/mol 和  $8.1 \times 10^{-21}$  Pa, 均低于 Cr 的氧势和氧

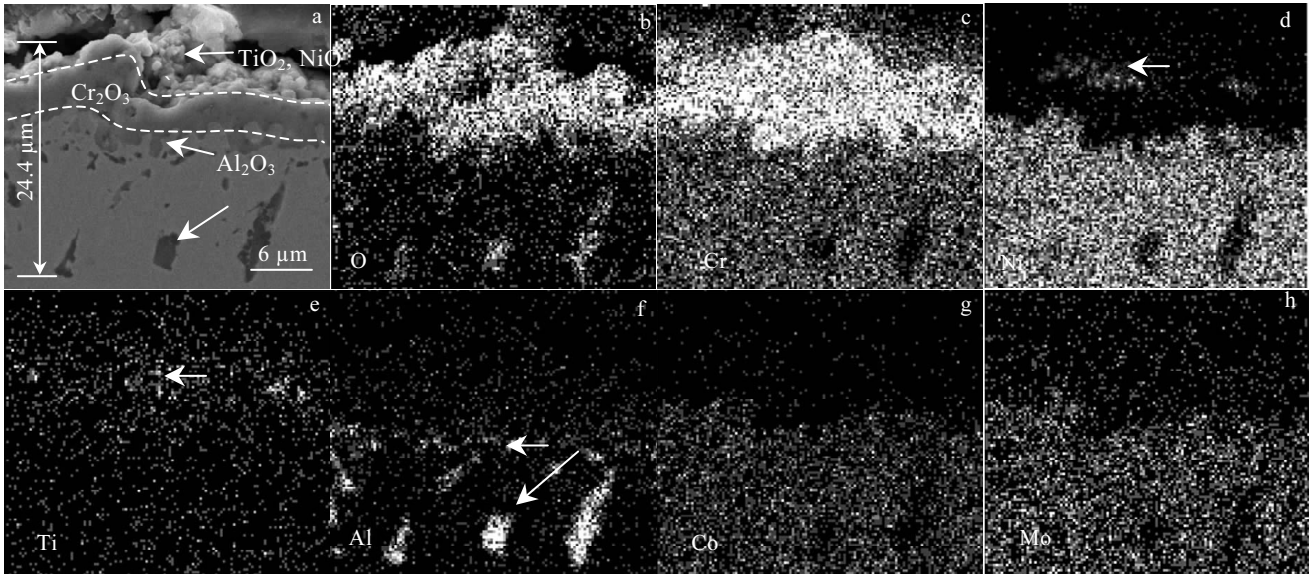


图 5 K317 在 1000 °C 氧化 100 h 后的截面形貌及 EDS 元素面分布

Fig.5 SEM images of cross-section (a) and EDS element mapping (b-h) of K317 oxidized at 1000 °C for 100 h

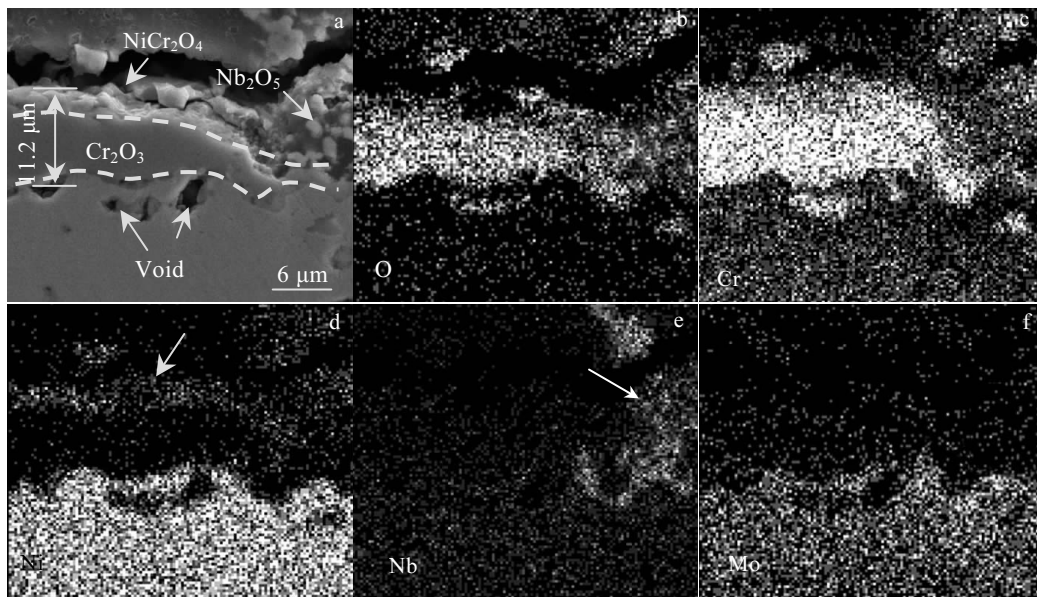


图 6 K325 在 1000 °C 氧化 100 h 后的截面形貌及 EDS 元素面分布

Fig.6 SEM images of cross-section (a) and EDS element mapping (b-f) of K325 oxidized at 1000 °C for 100 h

分压 (-139.6 kJ/mol 和  $1.1 \times 10^{-19}$  Pa), 所以 Nb 更容易发生选择性氧化; Nb 元素可以有效地提高  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层的致密性, 降低氧扩散及空位缺陷的进入<sup>[8,16]</sup>。经分析发现, K325 在 900 °C 氧化时, 氧化层/基体界面结合良好, 在氧化层/基体界面处出现了局部基体凸起而嵌入到氧化层中的现象 (与 K317 相似), 提高了氧化层的附着性; 而在 1000 °C 氧化时, 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层/基体界面处分布着少许的微孔洞 (图 6b); 有研究认为<sup>[17,18]</sup>, 当基体中 Ni、Nb 和 Cr 元素以离子形式通过  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化

层向表面扩散时, 会在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层/基体界面处产生空位, 大量的空位聚集将导致微孔洞的形成; 另外,  $\text{MoO}_3$  的挥发也会加剧微孔洞的形成。因此, 这些微孔洞的存在也是氧化物剥落的重要因素。然而在 K317 中的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层/基体界面处未出现微孔洞, 取而代之的是均匀分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化物, 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化物的形成有效地防止了微孔洞的形成; 也从另一个角度证明了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内氧化物可以提高了氧化层附着性。

### 2.5 合金的氧化机理

根据以上结果分析, 2种合金在 900 和 1000 °C 不同阶段的氧化行为可用图 7 来表示。2种合金的氧化过程可以分为 2 个阶段: 初期阶段和稳定阶段。如图 7a 所示, 在 K317 的氧化初期, 主要是 Cr 发生了选择性氧化; 同时有少许的 Ni 和 Al 元素被氧化; 故初期主要氧化产物是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、NiO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。随着氧化时间的延长, 氧化进入稳定阶段,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形成了致密的氧化层, 切断了氧与基体直接接触, 故后续的氧化过程是受离子在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层中扩散控制的。Ni 和 Ti 元素以  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  形式向外扩散<sup>[19]</sup>, 故在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层的表面形成了 NiO 和  $\text{TiO}_2$ ; 其中 NiO 与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  反应形成  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  氧化物; 氧以  $\text{O}^{2-}$  继续向内扩散与  $\text{Cr}^{3+}$  结合,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层厚度增大; 与  $\text{Al}^{3+}$  结合使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粗化; 与  $\text{Mo}^{6+}$  形成挥发性  $\text{MoO}_3$ , 其从缝隙挥发到空气中; 而由于基体氧化程度的不同, 造成在初始氧化物颗粒间的基体嵌入到  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层中, 从而提高了氧化层的附着性。

图 7b 为 K325 的氧化过程示意图。在氧化初期, 氧直接与 Nb、Cr 和 Ni 元素发生氧化, 形成了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和 NiO 氧化物颗粒。随着氧化的进行, 与 K317

相似的规律, 氧化过程转到受离子扩散控制的稳定阶段; Ni 和 Nb 元素以  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  形式向外扩散, 形成致密的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  和大块的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。大量元素向外扩散, 在氧化层/基体界面处所产生的空位以及  $\text{MoO}_3$  的挥发, 两者共同作用导致了微孔洞的形成, 降低了氧化层附着性。同时, 对比 2 种合金的氧化行为, 可知 Ni 元素在 K325 中被氧化的几率更大, 而颗粒状  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的存在提高了氧化层的致密度, 降低  $\text{Ni}^{2+}$  向外扩散速率, 提高合金的抗氧化性能。

综上所述, 在短期高温氧化时, K317 合金抗氧化能力要优于 K325 合金。同时, 从 2 种合金的成分(表 1) 也可以预测到 K317 合金长期抗氧化能力要优于 K325 合金, 其理由如下, K325 含有更高的 Mo 元素, 在长期高温氧化时, Mo 元素会形成挥发性  $\text{MoO}_3$ , 对合金氧化性能不利; 而 K317 中添加了大量的 Co 元素, Co 元素可作为钴基高温合金中的基体元素, 具有与 Ni 相近的氧势和更低的氧分压<sup>[7]</sup>, 有好的抗氧化性能力, 对其他元素的扩散起阻碍作用。因此, 可以降低合金元素的氧化速率。

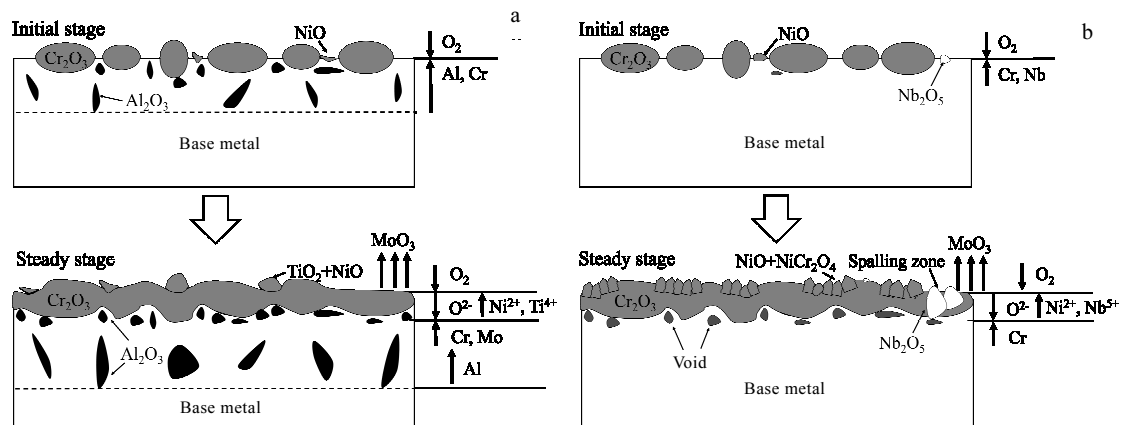


图 7 K317 和 K325 在 900 和 1000 °C 下的氧化过程示意图

Fig.7 Schematic diagram showing the oxidation processes of K317 (a) and K325 (b) at 900 and 1000 °C

### 3 结论

1) K317 合金的氧化性能要优于 K325 合金, 且 2 种合金氧化增重均遵循抛物线规律。

2) K317 的氧化膜分 3 层, 外层主要是 NiO、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , 中间层是致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 内层是树根状的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。K325 的氧化膜分 2 层, 外层主要是 NiO、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 内层主要是致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和嵌入的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  颗粒, 没有内氧化现象发生。2 种合金中的 Mo 均匀发生氧化反应。

3) 在 1000 °C 氧化 100 h 时, K325 中的 Mo 严重

被氧化而形成挥发性  $\text{MoO}_3$ ; 氧化层/基体界面处分布着少量微孔洞, 降低了氧化膜的附着性; 同时, 由于氧化物之间的内应力过大, 造成局部氧化膜剥落。

#### 参考文献 References

- [1] Mao Jianxiang(毛健雄). *Electric Power Construction*(电力建设)[J], 2013, 34(8): 69
- [2] Ji Shidong(纪世东), Zhou Rongcan(周荣灿), Wang Shengpeng(王生鹏) et al. *Thermal Power Generation*(热力发电)[J], 2011, 40(7): 86
- [3] Kim D, Jang C, Ryu W S. *Oxidation of Metals*[J], 2009, 71(5): 271

- [4] Ennis P J, Quadackers W J, Schuster H. *Materials Science and Technology*[J], 2013, 8(1): 78
- [5] Duval A, Miserque F, Tabarant M *et al. Oxidation of Metals*[J], 2010, 74(5): 215
- [6] Kumar D, Adharapurapu R R, Pollock T M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2011, 42(5): 1245
- [7] Kumar L, Venkataramani R, Sundararaman M *et al. Oxidation of Metals*[J], 1996, 45(1): 221
- [8] Hao Wenhui(郝文慧), Xue Shaozhan(薛绍展). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 419
- [9] Cao J D, Zhang J S, Chen R F *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 118(2): 122
- [10] Li Yun(李云), Shang Haibo(尚海波), Guo Jianting(郭建亭) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(7): 749
- [11] Vahldiek F W. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1968, 16(4): 351
- [12] Huntz A M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 201(1): 211
- [13] Li Meishuan(李美栓), Qian Yuhai(钱余海), Xin Li(辛丽). *Corrosion Science and Technology Protection*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1999, 11: 284
- [14] He Yedong(何业东), Qi Huibin(齐慧滨). *Material Corrosion and Protection Overview*(材料腐蚀与防护概论)[M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 33
- [15] Zhao Shuangqun(赵双群), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 208
- [16] Elliott P, Hampton A F. *Oxidation of Metals*[J], 1980, 14(5): 449
- [17] Huang Xiaoxiao(黄晓晓), Li Jinshan(李金山), Hu Rui(胡锐) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 31
- [18] Shida Y, Wood G C, Stott F H *et al. Corrosion Science*[J], 1981, 21(8): 581
- [19] Lobnig R E, Schmidt H P, Hennesen K *et al. Oxidation of Metals*[J], 1992, 37(1): 81

## High Temperature Oxidation Behaviors of Two Cast Ni-based Superalloys

Gao Shuang<sup>1,2</sup>, Hou Jieshan<sup>1</sup>, Yang Fei<sup>1</sup>, Wang Changshuai<sup>1</sup>, Zhou Lanzhang<sup>1</sup>

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** High temperature oxidation behaviors of cast K317 and K325 alloy at 900 and 1000 °C in air environment were contrastively investigated by TGA, XRD and SEM (EDS). The results show that K317 alloy has a superior oxidation resistance compared with K325 alloy. The kinetic curves of the two alloys oxidized at 900 °C for 100 h obey the parabolic rate law while those at 1000 °C obey sectionally the parabolic rate law. The oxide structure of K317, from the top surface down to the base material, consists of NiO-TiO<sub>2</sub>-NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite oxide, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide dense band and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> internal oxide. In comparison, internal oxidation is not observed in K325 alloy whose oxide layer is composed of two oxide layers: NiO-NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite oxide and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer. Serious MoO<sub>3</sub> volatilization and oxide spallation take place in K325 alloy after the oxidation at 1000 °C for 100 h. In addition, the adhesion property of K325 alloy is worse than that of K317 alloy due to the occurrence of the micro-voids on the oxide layer/substrate interface.

**Key words:** Ni-based superalloy; anti-oxidation element; oxidation kinetics; oxidation mechanism

Corresponding author: Hou Jieshan, Ph. D., Associate Researcher, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-83978469, E-mail: jshou@imr.ac.cn