

Si 对 Hastelloy N 合金氧化行为的影响

郭伟杰^{1,2}, 李建树^{1,2}, 陆燕玲¹, 张继祥², 周兴泰¹

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

(2. 重庆交通大学, 重庆 400074)

摘要: 利用不连续增重法, 研究了不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金 850 °C 恒温氧化行为。结果表明, 随 Si 含量的增加, 氧化动力学曲线保持抛物线规律。氧化 100 h 后, 氧化膜出现分层现象, 最外层均为 NiO、NiFe₂O₄ 等复合氧化物, 中间层为 Cr₂O₃、MoO₂ 等氧化物。由于在氧化层与基体界面处形成连续致密的 SiO₂ 层, 有效阻止 Cr 离子向外扩散进入氧化层, 促进 Hastelloy N 合金中间层形成较为致密的 Cr₂O₃ 氧化层, 提高了合金的抗氧化性能。

关键词: Hastelloy N 合金; 高温氧化; Si; 氧化动力学; 氧化层

中图分类号: TG146.1⁺5; TG132.3⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0885-07

熔盐堆结构材料处于高温、熔盐腐蚀和中子辐照交互作用的苛刻环境中, 除了应具有足够的力学性能外, 还必须考虑它在服役环境下的化学稳定性, 如腐蚀性能、氧化性能等^[1-4]。因此, 结构材料是熔盐堆研发过程中的一个非常重要的技术难题。

20 世纪 50~60 年代美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 专门为熔盐堆研发了一种固溶强化的 Ni-16Mo-7Cr 基高温合金 (Hastelloy N), 该合金能够基本满足熔盐堆在抗熔盐腐蚀和强度方面的要求^[5]。对镍基合金而言, Cr 和 Al 是最重要的抗氧化性元素。研究表明, 合金中 Cr 大于 15% (质量分数), 合金氧化层较为致密; Cr 小于 6%, 合金表面易产生疏松、微裂纹甚至剥落^[6], 因此镍及高温合金往往含有 15% (质量分数) 以上的 Cr 或者添加一定的 Al 元素^[7]。但在熔盐堆中, Cr(Al) 会与熔盐中的氟化物发生化学反应 $\text{Cr(Al)} + \text{MF} \rightarrow \text{CrF}_2(\text{AlF}_3) + \text{M}^{[8]}$, 造成合金耐蚀能力严重下降, 为保障 Hastelloy N 合金具有良好的耐熔盐腐蚀性能, 通常将 Cr 元素含量控制在 7% 左右^[6]。由于熔盐堆在高温下运行, 对材料的抗氧化性能提出了很高的要求。因此, 提升 Hastelloy N 合金的抗氧化性能的关键在于确保 Cr 含量 7% 的前提下, 通过调整其他微量合金元素含量, 获得理想的、能够有效阻止合金进一步氧化的表面层微观结构。

Koger 认为, Hastelloy N 合金的抗氧化性主要与合金中的 Cr 元素有关^[3]。除 Cr (Al) 元素外, Si

也是极易氧化的活泼元素, 在大气熔炼时往往用作脱氧剂, 以改善合金的高温抗氧化性能。研究表明^[9], Si 的氧化物稳定性好, 氧化膜致密, 合金表面的 SiO₂ 膜可以阻止基体元素向外扩散, 降低氧化速率, 从而提高材料的抗氧化性能。Wang^[10] 认为金属离子在 SiO₂ 中扩散速率远远低于在 NiO 中的扩散速率, 内层富 Si 氧化膜纵向生长聚集, SiO₂ 层阻止 Cr 进入氧化膜, 成为控制合金表面氧化膜生长速率的关键因素。

本研究采用不连续增重法, 研究了不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金 850 °C 恒温氧化行为。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS) 分析和电子探针 (EPMA) 相结合的方法, 研究了氧化层形貌及成分, 探讨了 Si 元素对氧化行为的影响规律, 以为 Hastelloy N 合金的应用及改善提供实验基础和理论依据。

1 实验

利用真空感应炉+真空自耗法制备 Hastelloy N 合金。Si 质量分数分别为: 0%、0.15%、0.5%、1%, 合金的化学成分如表 1 所示。首先将合金母锭在 1177 °C 均匀化处理 60 min, 水冷。然后热轧成 4 mm 厚板材并固溶处理 20 min, 最后将板材线切割成 30 mm×10 mm×2 mm 的氧化样品, 并用 SiC 砂纸逐级打磨至 2000#, 抛光。将试样标记后用乙醇清洗、去油、烘干, 并精确测量尺寸和质量。

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51674237); 超轻材料与表面技术教育部重点实验室资助

作者简介: 郭伟杰, 男, 1991 年生, 硕士生, 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800, 电话: 021-39194077, E-mail: guoweijie@sinap.ac.cn

表 1 Hastelloy N 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Hastelloy N alloy (wt%)

Alloy	Si	Mo	Cr	Fe	Mn	C	Co+Al+Ti	Ni
0%Si	0.05	16.15	6.97	4	0.52	0.05	<0.2	Bal.
0.15%Si	0.18	16.24	6.89	4.05	0.53	0.05	<0.2	Bal.
0.5%Si	0.56	16.11	6.88	4.01	0.53	0.05	<0.2	Bal.
1%Si	1.01	16	6.87	4.04	0.53	0.05	<0.2	Bal.

恒温氧化实验依据 GB/T 13303-1991《钢的抗氧化性能测试方法》和 HB5288-83《钢及合金抗氧化性的测定方法》进行, 选用 2 个样品进行平行实验。将试样置于预先烧至恒重的石英坩埚中, 确保试样与坩埚壁点(线)接触。实验设备选用带有小孔的箱式电炉, 以保证空气自由进入。试验温度 850 °C, 控温精度 ±2 °C。氧化一定时间后分别在 1、4、7、10、20、40、60、80、100 h 取出坩埚在电子天平(精度 0.1 mg)上称重。为保证数据的准确性, 每个数据为 2 个试样氧化增重的平均值。

通过测定合金在氧化期间的增重, 绘制氧化动力学曲线, 评定合金的抗氧化性级别。采用扫描电镜(SEM)观察氧化膜表面及截面组织形貌, 用能谱(EDS)分析仪分析其成分; 采用电子探针(EPMA)分析氧化膜和基体中主要元素的分布情况; 采用 D8 advance 型 X 射线衍射(XRD)仪分析不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金氧化膜的物相结构并进行掠入射分析, 掠入射角度 1°, 扫描范围 10°~70°。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学曲线

4 种不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金在 850 °C 空气中恒温氧化 100 h 后的动力学曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 4 种不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金在氧化

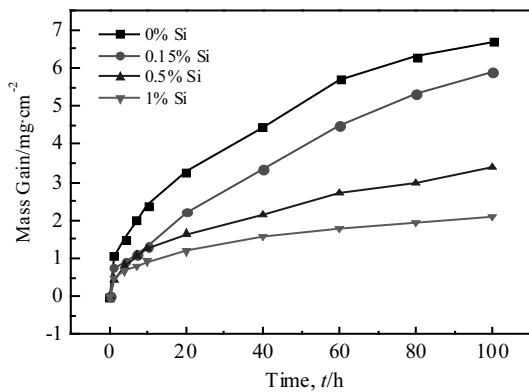


图 1 不同 Si 含量 Hastelloy N 合金氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetics curves of Hastelloy N alloy with different Si contents at 850 °C

初期 10 h 内增重较快, 随着氧化时间的延长, 氧化速率逐渐降低趋于平稳。1 h 内含 0.5%~1%合金动力学曲线几乎重合, 1 h 时氧化增重约为 0.45 mg·cm⁻²。氧化动力学遵循抛物线规律, 平均抛物线速度常数分别为 0.447、0.349、0.114、0.0437 mg²·cm⁻⁴·h⁻¹。4 种合金在 850 °C 氧化 100 h 后的平均氧化速度分别为 0.669、0.591、0.338、0.209 g/(m²·h), 1%Si 含量的合金氧化速率明显低于其他 3 种合金, 1%Si 含量的合金氧化速度比无 Si 合金大约低 1 个数量级。说明随着 Si 含量的增加, Hastelloy N 合金抗氧化性能得到显著改善。根据 HB5288-83《钢及合金抗氧化性的测定方法》, 4 种合金在 850 °C 均属于抗氧化级别。

2.2 氧化产物分析

2.2.1 X 射线衍射分析

合金在 850 °C 氧化 100 h 后样品表面的 X 射线衍射谱如图 2 所示。由图 2 可知, 氧化 100 h 后, 不同 Si 含量的合金表面氧化产物不同。4 种合金氧化层表面都包含 NiO、NiFe₂O₄、NiCr₂O₄、Cr-O, 而 Si 含量 0%~0.5%的合金表面含有 Mo 的氧化物, 这主要是因为 Si 含量 1%的合金表面氧化膜比较完整, 而 Si 合金表面氧化膜剥落严重, 使得氧化层内部含 Mo 氧化物暴露于合金表面。

2.2.2 表面分析

图 3 为不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金在 850 °C 空气中氧化 100 h 后的表面形貌。可见, 无 Si 和 Si 含量 0.15%的试样表面由于氧化膜完全剥落, 合金表面为疏松的氧化颗粒, 不能有效的阻止 O 的进入。表 2 能谱分析显示无 Si 和 Si 含量 0.15%的合金表面主要含有 O 及部分合金基体元素 Ni, 未发现 Mn 元素, 其中 Mo 元素含量相比基体增多, 由 XRD 分析可知是内层氧化物 MoO₂。0.5%Si 和 1%Si 的合金表面氧化

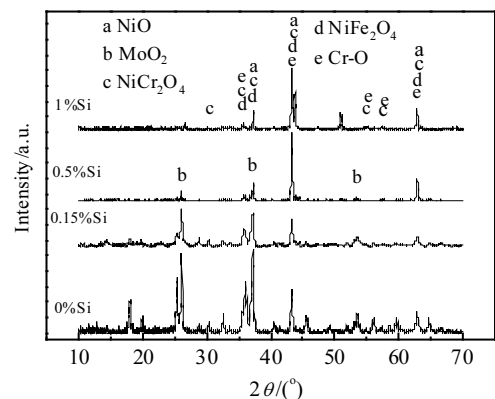


图 2 不同 Si 含量 Hastelloy N 合金在 850 °C 氧化 100 h 后样品表面的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of Hastelloy N alloy with different silicon contents oxidized at 850 °C in air for 100 h

膜主要为致密的尖晶石相, 晶界明显。但是表面有部分氧化膜剥落, 破坏了尖晶石状氧化膜的完整性, 剥落处变成疏松的氧化颗粒, 将深层氧化物暴露在氧化膜表面。由 0.5%Si 和 1%Si 合金的表面形貌以及能谱分析(表 3)可知, 试样氧化层分为 3 层, 即图中的 A 区、B 区和 C 区。由 A 区表面形貌及能谱分析结果可知, 最外层氧化层元素以 Ni 和 O 为主, 还有少量 Mn, 由 XRD 结果可知是 NiO。A 区氧化层比较致密, 能够防止氧元素的进一步扩散, 对防止合金基体高温氧化起到一定的保护作用。由 B 区表面形貌及能谱分析结果可知, 中间氧化层元素以 Ni、Mo、Cr、O 为

主, 应该是 NiO、Cr₂O₃ 及它们组成的复合氧化物。由 C 区表面形貌及能谱分析结果可知, 内氧化影响区元素以 Ni、Mo、Cr、O 为主, 应该是 MoO₂、Cr₂O₃ 及 Ni 的氧化物。

由图 3、表 2、表 3 可知, 4 种不同 Si 含量的合金在 850 °C 氧化 100 h 后均生成了致密平整的 Cr₂O₃ 保护性氧化膜, 使得氧化动力学曲线逐渐趋于平稳, 这与 Wagner 建立的氧化膜抛物线生长动力学规律理论相一致。随着 Si 含量的增加, 外层 NiO 抗剥落性能提升, 虽然 NiO 不具备良好的抗氧化性能, 但是致密的 NiO 层阻碍了氧的进一步扩散。同时生成的 SiO₂ 内氧

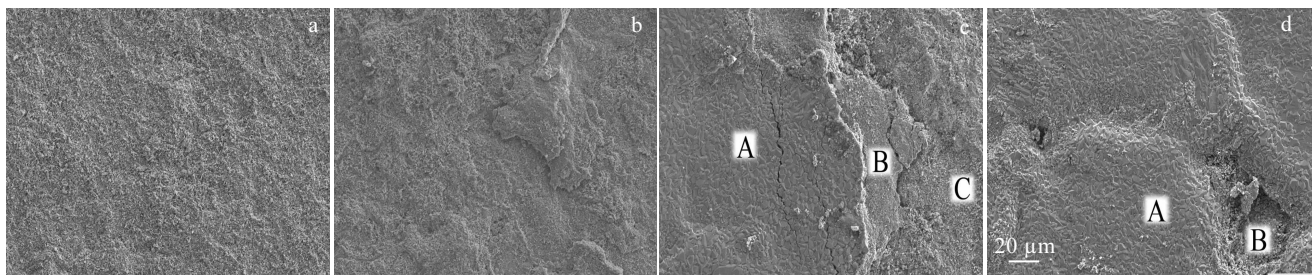


图 3 不同 Si 含量 Hastelloy N 合金在 850 °C 氧化 100 h 后试样表面氧化层 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of Hastelloy N alloy surfaces with different Si contents after 100 h oxidation at 850 °C: (a) Si-free, (b) 0.15%, (c) 0.5%, and (d) 1%

表 2 0%Si 和 0.15%Si Hastelloy N 合金表面氧化层能谱分析
Table 2 EDS results of Hastelloy N alloy without Si and with 0.15%Si

Alloy	O	Cr	Fe	Ni	Mo	Si
0%Si	24.44	7.79	2.38	38.87	26.52	-
0.15%Si	28.45	12.97	3.72	31.38	23.14	0.33

表 3 图 3 中 0.5%Si 和 1%Si Hastelloy N 合金表面氧化层能谱分析

Table 3 EDS results of marked zones in Hastelloy N alloy with 0.5% Si and 1%Si in Fig.3

Alloy	Zone	O	Cr	Fe	Ni	Mo	Mn	Si
0.5%Si	A	18.44	0.64	0.87	79.66	-	0.38	-
	B	24.88	10.41	3.00	36.33	25.38	-	-
	C	29.98	6.13	1.42	18.29	44.18	-	-
1%Si	A	20.43	0.58	0.74	77.80	-	0.44	-
	B	27.45	11.14	2.33	32.23	23.78	1.38	0.34

化层提高了氧化膜与基体的结合力, 剥落程度得到有效遏制, 抗氧化性能提高。

2.2.3 氧化膜的截面形貌及成分分析

4 种 Hastelloy N 合金经 850 °C/100 h 氧化后, 试样横截面组织形貌如图 4 所示。由图可见, 不同 Si 含量的合金氧化膜的形貌及氧化深度存在不同, 厚度大约为 12.5、19.6、16.9、8.7 μm。其中 0%~0.5% Si 合金氧化膜下面有一层内氧化而引起的氧化影响区, 这一区域直接反应了合金中基体的氧化程度。Si 含量 1% 的合金没有发生明显的内氧化现象, 氧化层界面完整、致密。分析为 Si 含量的增加, 促进了 Cr₂O₃ 保护性氧化膜的快速形成, 减少了空气中 O 元素向基体内部进一步的扩散, 从而提高了合金的高温抗氧化性能。由图 4d 可知, 合金氧化 100 h 后, Si 含量 1% 的合金晶界处出现一定的析出相。

对无 Si 合金在 850 °C 恒温氧化 100 h 后的氧化膜截面形貌进行 EDS 元素面扫描, 其结果见图 5。合金表面形成了一层比较疏松、平整的氧化层。由 EDS 元素面扫描图可以看出, 氧化层中主要成分是 O、Mo、Ni、Cr、Fe 元素。可以看出氧化层最外层由 Ni、O、Fe 元素组成, 中间层 Mo 元素富集, 靠近基体部分由

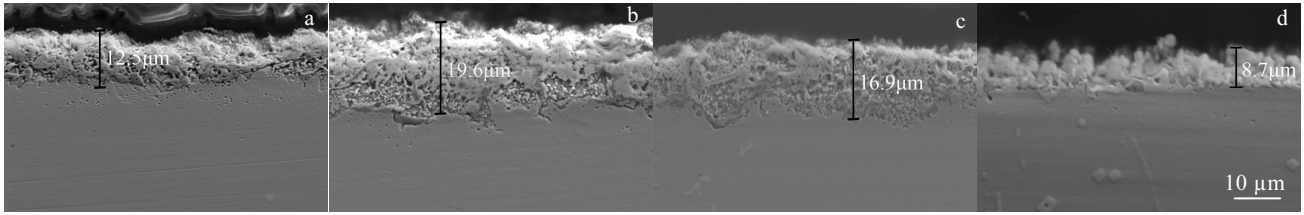


图 4 不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金在 850 °C 氧化 100 h 后氧化产物截面形貌

Fig.4 Cross-sectional SEM images of Hastelloy N alloy with different silicon contents after 100 h oxidation at 850 °C: (a) Si-free, (b) 0.15%, (c) 0.5%, and (d) 1%

Cr 与 O 元素组成。从图中可知，无 Si 合金并没有生成平直完整的 Cr₂O₃ 氧化层。

对 1%Si 合金在 850 °C 恒温氧化 100 h 后的氧化膜截面形貌进行 EDS 元素面扫描，其结果如图 6 所示。合金氧化层表面平整致密。EDS 面扫描分析表明，1%Si 合金经 850 °C 氧化 100 h 后，氧化膜主要由 Cr₂O₃ 及少量 Mo、Si 的氧化物构成。由图可见，1%Si 合金氧化膜中间层形成了平直完整的 Cr₂O₃、SiO₂ 及 MnO₂ 氧化层，阻止了基体中 Ni、Mo、Fe 等元素向外扩散，从而提升了合金的抗氧化性能。EDS 分析表明析出相富含 Mo、Si，贫 Ni、Fe、Cr。

利用电子探针对样品进行元素分析，进一步确定氧化膜的成分并与 EDS 结果进行比较。图 7 中所示为 4 种不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金在 850 °C 氧化 100 h 后的截面 EPMA 图谱。图谱显示 4 种合金氧化层中元素

分布情况与 EDS 面扫描结果相似。氧化膜最外层均为 NiO 及 Ni、Fe、O 混合氧化物 NiFe₂O₄。中间层 Cr、Mo 元素富集，Mo 元素表现出明显的分层现象，且呈 3 层分布。Mo 在低温和氧化初期可促进 Cr₂O₃ 形成，尤其是 Cr 含量低于 7.09% 不足以生成完整 Cr₂O₃^[11]。从 O 元素分布情况确定氧化膜厚度依次为 8.5、11.8、18.7、10.9 μm，与 EDS 分析结果类似（无 Si、Si 含量 0.15% 的合金氧化膜厚度低是因为氧化过程中外层氧化皮完全剥落）。从图谱中可见，4 种不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金经 850 °C/100 h 氧化后，Si 含量 0.5%~1% 的合金内部出现明显析出相，析出相沿晶界分布，富含 Mo、Si 元素。研究表明^[12]，析出相为 M₆C 碳化物，随着合金中 Si 含量的升高，Si 元素将在 M₆C 碳化物中大量富集。Si 在碳化物中的富集使 M₆C 在高温下更加稳定。

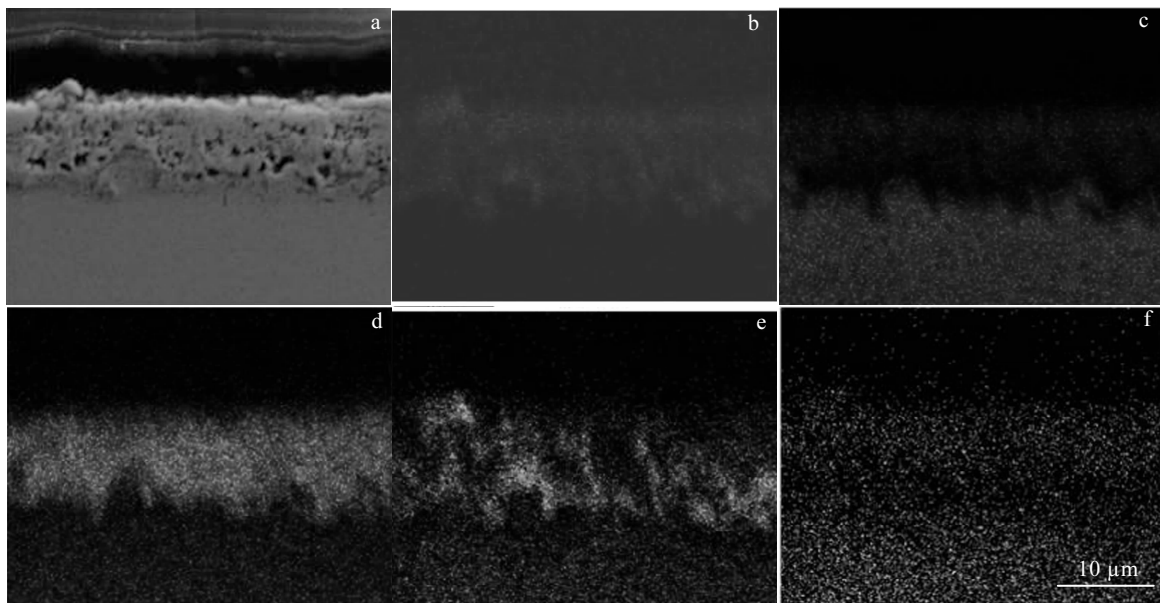


图 5 无 Si Hastelloy N 合金在 850 °C 氧化 100 h 后的氧化层横截面形貌与 EDS 元素面分布

Fig.5 Cross-sectional SEM image (a) and element distributions (b-f) of Hastelloy N alloy without silicon oxidized at 850 °C for 100 h: (b) O, (c) Ni, (d) Mo, (e) Cr, and (f) Fe

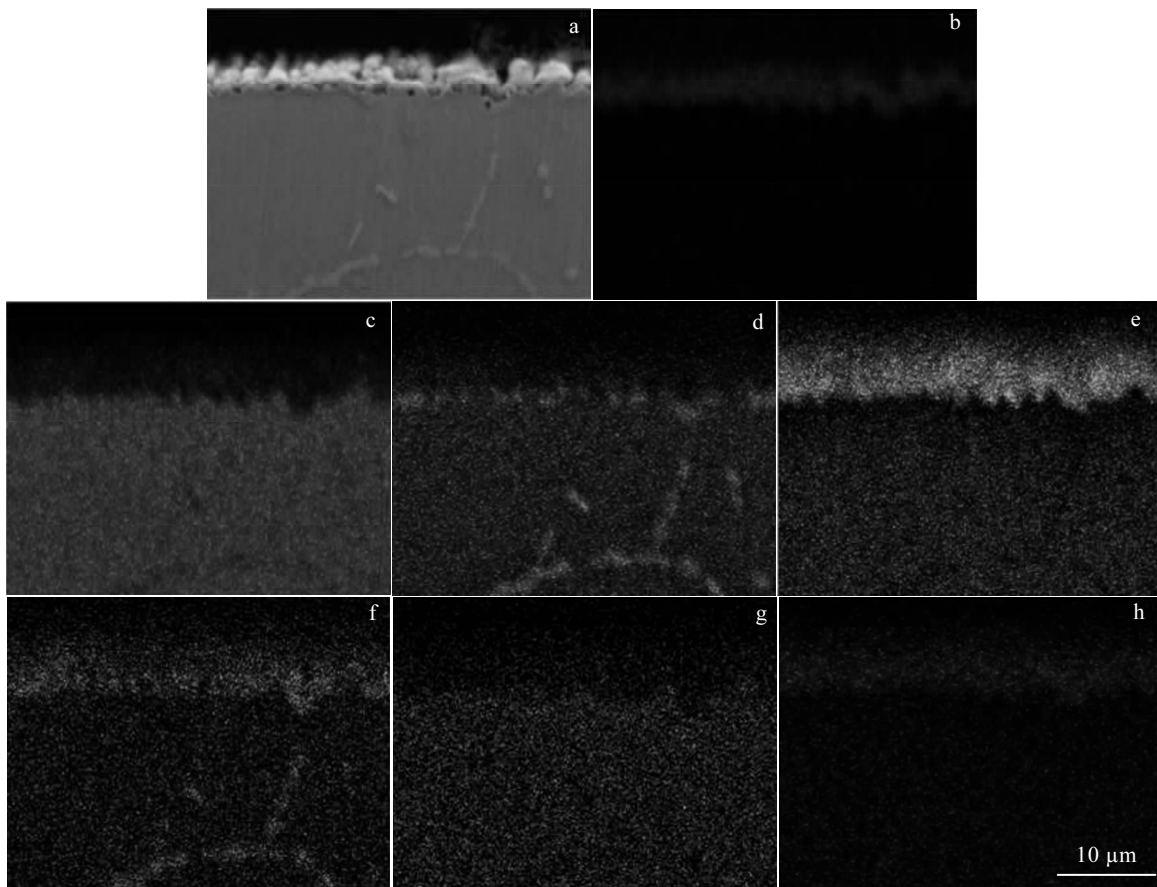


图 6 1%Si Hastelloy N 合金在 850 °C 氧化 100 h 后的氧化层横截面形貌及 EDS 元素面分布

Fig.6 Cross-sectional SEM image (a) and element distributions (b-h) of Hastelloy N alloy with 1% silicon oxidized at 850 °C for 100 h: (b) O, (c) Ni, (d) Mo, (e) Cr, (f) Si, (g) Fe, and (h) Mn

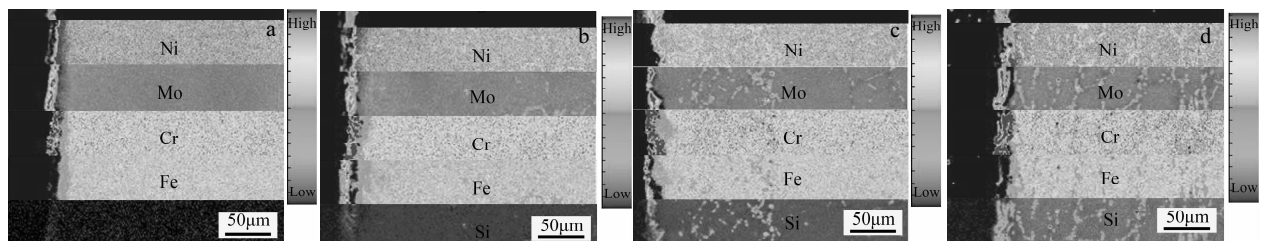


图 7 不同 Si 含量的 Hastelloy N 合金 850 °C 氧化 100 h 的横截面 EPMA 谱

Fig.7 Cross-sectional EPMA patterns of Hastelloy N with different silicon contents at 850 °C for 100 h: (a) Si-free, (b) 0.15%Si, (c) 0.5%Si, and (d) 1%Si

2.3 讨论

由合金的氧化原理可知, 氧化反应的吉布斯自由能必须小于零, 反应才能进行, 并且吉布斯自由能越小, 生成的氧化物越稳定。Hastelloy N 合金中 Cr、Si、

Fe、Mo 与 O 形成氧化物的标准吉布斯自由能低于 Ni 与 O 形成的氧化物的标准自由能, 但由于合金中 Ni 元素含量远远超过其他元素。因此, 合金在 850 °C 氧化 100 h 过程中, 优先形成 NiO 氧化物。Ni 在 NiO 中

的扩散速率比氧快, 因此 Ni 通过优先形成的 NiO 层向外扩散, 在 NiO 膜外表面与氧结合生成新的 NiO。

氧化初期 Ni 向外扩散生成 NiO 的同时, 伴随着基体中 Cr、Mo 元素的富集, 促进了 Cr_2O_3 、 MoO_2 的形成。NiO 与 Cr_2O_3 、 SiO_2 相比, 不具有保护性。随着氧化反应的进行, 氧逐渐通过 NiO 层向合金内部扩散, 氧化初期氧化膜不足以完整的覆盖合金表面, 这一阶段氧化动力学曲线的控制环节为合金表面金属与气体的界面反应。因此, 合金在氧化初期氧化速率较高。

随着氧化时间的增加, Ni、Cr 等元素的氧化产物不断增多形成致密的氧化层并且逐渐覆盖整个合金表面, 阻止了氧元素的进一步扩散。此时正负离子通过已经形成的氧化膜的离子迁移控制氧化速率^[7], 氧化反应速率主要由 Ni、Cr 等元素的向外扩散速度决定, Cr_2O_3 的生长方向为垂直于氧化层/基体界面, Cr_2O_3 增多降低了氧化膜与基体界面 O 的活性, 有效的阻止了 O 元素的扩散, 减缓了氧化反应的速率, 氧化增重曲线增重减缓。

由氧化动力学曲线可知 Hastelloy N 合金中 Si 元素的添加能够降低合金的氧化速率。Si 是极易氧化的活泼元素, 韩国 Yun 等人^[13]研究了 Ni-Cr-W-Mo 合金中添加微量 Si 的作用, 认为 Si 可以抑制非稳态氧化物的形成, 通过降低氧化速度提高抗氧化性。Hastelloy N 合金在氧化初始阶段表层的 Ni、Fe、Cr 元素被氧化, 随着表层 NiO 及位于表层之下的 Cr、Fe、Mn 等氧化物的增多, 在两者界面处形成了尖晶石层。电子探针表明在 Si 含量 0.5%、1% 的合金中, 位于氧化层与基体界面形成了 SiO_2 。大多数元素在 SiO_2 中的溶解度几乎为 0。因此, Cr、Ni 等元素很难通过 SiO_2 扩散。当氧化膜底层形成完整的 SiO_2 层后, 能够有效的阻止合金中元素的向外扩散, 从而增加合金的抗氧化性能, 并且 SiO_2 氧化层的连续性对 Cr_2O_3 的形成与生长具有重要影响^[14]。一旦 SiO_2 生长成连续致密的氧化层, 合金的氧化机理不再由 Ni、Cr 等离子在尖晶石及 Cr_2O_3 中的扩散速率所控制, 内层富 Si 氧化膜纵向生长在界面聚集, SiO_2 层阻止 Cr 进入氧化膜, 成为控制合金表面氧化膜生长速率的关键因素。4 种不同 Si 含量的合金中, Si 含量 1% 的合金由于在氧化层/基体界面形成了完整致密的 SiO_2 层, 因此没有发生明显的内氧化现象, 其他 3 种合金都有明显的内氧化现象。Si 含量 1% 的 Hastelloy N 合金表面形成的氧化层的结构如图 8 所示。但是当 SiO_2 氧化层被破坏后, 基体中的元素 (Ni、Cr、Mo、Fe、Mn) 就会以不同的扩散速率被氧化。Cr 优先扩散发生内氧化, 同时 Fe 通过氧化产物向外表层扩散, 最终与外层 NiO 反应生成 Ni-Fe 氧化物, Ni 缓慢向外扩

散形成富 Ni 尖晶石化合物。由图 3 可知, Si 含量 0%、0.15% 时合金氧化膜完全剥落, Si 含量 0.5% 的合金局部剥落, Si 含量 1% 的合金剥落较少。可见, Si 元素可改善氧化层形貌, 提高氧化层与合金基体之间的结合力和粘附性, 抑制氧化层剥落现象。

由 XRD 及表面 EDS 分析结果可知, 随着 Si 含量增加, 氧化膜表层氧化产物组成不同。Si 含量 0%~0.15% 的合金实验中氧化膜剥落严重, 氧化 100 h 后氧化层富含 Mo 和 O 元素。Si 含量 0.5%~1% 的合金表层分为剥落区和未剥落区域, 剥落区元素分布与低 Si 含量合金一致, 未剥落区没有 Mo 元素存在。Cr、Mn、Si 元素由于原子尺寸较小能够继续穿透氧化膜参与氧化, 之后形成如图 6 中连续完整的氧化物保护层。Mo 原子半径较大不容易穿透氧化膜到外侧参与氧化, 因此出现图 6 所示 Mo 元素处于氧化表面越来越远的位置。Si 含量 0%~0.15% 的合金由于氧化层的剥落较为严重, 使得氧原子更容易扩散进入基体, 基体中 Cr、Si、Mn 等抗氧化元素由于氧化膜剥落而相对贫化更进一步促进了 Mo 元素的氧化, 从而导致 Si 含量 0%~0.15% 的合金抗氧化性能弱于 Si 含量 0.5%~1% 的合金。

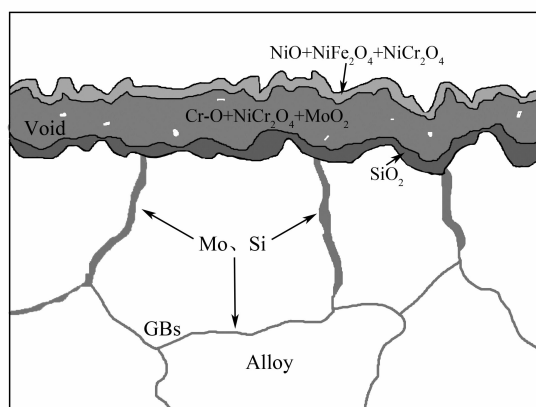


图 8 1%Si Hastelloy N 合金表面氧化膜结构示意图

Fig.8 Schematic diagram for oxide film on the Hastelloy N alloy with 1% silicon content

3 结 论

1) Si 含量 0%~1% 的 4 种 Hastelloy N 合金在 850 °C 的氧化动力学服从抛物线规律, 均属于抗氧化级。随着 Si 含量增加, 合金的氧化性能及抗剥落性能得到改善, Si 含量 1% 的合金氧化速度比无 Si 合金低 1 个数量级。

2) 合金氧化 100 h 后, 氧化膜均出现分层现象, 最外层均为 NiO、 NiFe_2O_4 等复合氧化物, 中间层为

Cr₂O₃、MoO₂ 等氧化物。合金氧化时形成的复合氧化膜结构尤其是 Si 含量 1% 的合金在氧化层与基体界面形成的连续致密的 SiO₂ 层提高了合金的抗氧化性能。

3) 经过 850 °C 氧化 100 h, Si 含量 0.5% 和 1% 的 Hastelloy N 合金内部出现明显的富含 Mo、Si 元素的析出相, 有利于提高合金的稳定性。

4) Si 元素的添加降低了基体元素通过 SiO₂ 氧化层的扩散速率, 抑制了 Fe、Mo 等氧化物的产生, 有效促进 Cr₂O₃ 氧化层的形成, 提高了 Hastelloy N 合金的抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Huntley W R, Gnadt P A. *Oak Ridge National Laboratory Report*, ORNL-TM-3863[R]. Tennessee: Oak Ridge National Lab, 1973
- [2] McNeese L E. *Oak Ridge National Laboratory Report*, ORNL-5132[R]. Tennessee: Oak Ridge National Lab, 1976
- [3] Koger J W. ORNL-TM-4189[R]. Tennessee: Oak Ridge National Lab, 1972
- [4] McNeese L E. *Oak Ridge National Laboratory Report*, ORNL-5047[R]. Tennessee: Oak Ridge National Lab, 1975
- [5] Fan Jinxin(范金鑫), Lu Yanling(陆燕玲), Li Zhijun(李志军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 1953
- [6] McCoy H E. *The Inor-8 Story*[R]. Tennessee: Oak Ridge National Lab, 1969
- [7] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metals*(金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 30
- [8] Olson L C. *Materials Corrosion in Molten LiF-NaF-KF Eutectic Salt*[D]. Madison: University of Wisconsin Madison, 2009
- [9] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 583
- [10] Wang L, Gorr B, Christ H J *et al. Oxidation of Metals*[J], 2015, 83(15): 465
- [11] Ul-Hamid A, Mohammed A I, Al-Jaroudi S S *et al. Materials Characterization*[J], 2007, 58(1): 13
- [12] Xu Zhoufeng(许周烽). *Effects of Silicon and Thermal Exposure on Microstructure and Mechanical Properties of GH3535 Superalloy*(Si 对 GH3535 合金热暴露后的组织和力学性能的影响)[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2015
- [13] Yun D W, Seo S M, Jeong H W *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 83: 176
- [14] Nguyen T D, Zhang J Q, Young D J. *Oxidation of Metals*[J], 2014, 81: 549

Effects of Silicon on the Oxidation Behavior of Hastelloy N Superalloy at 850 °C

Guo Weijie^{1,2}, Li Jianshu^{1,2}, Lu Yanling¹, Zhang Jixiang², Zhou Xingtai¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(2. Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The isothermal oxidation behavior of Hastelloy N superalloy with different silicon contents at 850 °C in air was investigated by a discontinuous increasing weight method. The results show that oxidation mass gain kinetics of the samples follows the parabolic law with increasing Si content. It is observed that the surfaces of the alloys exhibit a multi-layer structure after 100 h oxidation. The outer oxide film of Hastelloy N superalloy mainly consists of NiO, NiFe₂O₄ and other oxide composites. The middle layer is confirmed to be Cr₂O₃ and MoO₂. A continuous and dense SiO₂ sublayer is formed at the metal-oxide interface, it is effective to prevent Cr diffusion. The addition of Si promotes the formation of a relatively continuous and compact Cr₂O₃ and it can strongly improve the oxidation resistance.

Key words: Hastelloy N superalloy; high-temperature oxidation; silicon; oxidation kinetics; oxide scale

Corresponding author: Lu Yanling, Ph. D., Researcher, Department of Nuclear Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, P. R. China, Tel: 0086-21-39191002, E-mail: luyanling@sinap.ac.cn