https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20240125

Hf微合金化对K4800镍基高温合金氧化行为的影响

卢建强1.2, 王琳琳1, 欧美琼2.3, 侯坤磊2.3, 王 旻2.3, 王 平1, 马颖澈2.3

(1. 东北大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110819)
(2. 中国科学院 金属研究所 师昌绪先进创新中心,辽宁 沈阳 110016)
(3. 中国科学院 金属研究所 核用材料与安全评价重点实验室,辽宁 沈阳 110016)

摘 要:研究了Hf微合金化对K4800镍基高温合金高温氧化行为的影响。结果表明,K4800和K4800+0.25Hf 2 种实验合金在800、850℃空气环境下恒温静态氧化过程中,氧化动力学曲线均符合抛物线规律,但是K4800+0.25Hf合金氧化初期的速率(800℃/20h为0.026g/m²·h,850℃/20h为0.061g/m²·h)低于K4800合金(800℃/20h为0.041g/m²·h,850℃/20h为0.066g/m²·h)。2种实验合金的氧化层均由外氧化层与内氧化层构成,外氧化层以致密的 Cr_2O_3 为主,并会在 Cr_2O_3 外氧化层表面形成少量块状TiO₂,内氧化层主要包含树根状分布的Al₂O₃。但随着合金中Hf含量从0wt%增加到0.25wt%,800℃静态氧化1000h后Cr₂O₃外氧化层平均厚度从2.71 µm减小到2.17 µm,850℃静态氧化1000h后从5.83 µm减小到4.09 µm。EPMA分析结果表明,Hf使K4800合金内氧化层晶界形成HfO₂,促使Al₂O₃在HfO₂周围形成并加速Al₂O₃的生长,晶界的Al₂O₃和HfO₂有利于降低Cr³⁺向外扩散速率,延缓了Cr₂O₃氧化层厚度增加。因此,微量Hf添加有助于提高K4800合金的抗氧化性能。

关键词: 镍基高温合金; K4800 合金; Hf微合金化; 高温氧化行为
 中图法分类号: TG132.3⁺3; TG146.1⁺5
 文献标识码: A
 文章编号: 1002-185X(XXXX)XX-0001-09

1 引言

高温合金因其优异的高温强度、良好的组织稳定 性以及卓越的抗氧化耐腐蚀性能[1-2],在航空发动机、 工业燃气轮机等领域获得了广泛的应用^[3]。近年来, 随着航空航天技术的快速发展,对材料的服役性能要 求逐渐升高,要求材料在更高的服役温度下具有良好 的综合性能。镍基高温合金因具有比铁基高温合金 更高的服役温度,以及比钴基高温合金更低的生产成 本等优点,成为航空发动机和地面工业燃气轮机中应 用最广、使用量最多的材料[4-5]。随着发动机推重比的 提高,我国航空发动机关键热端部件工况温度越来越 高,其中某大型复杂薄壁承力件最高服役温度已经从 原来的650℃提高到700℃以上,将来有可能超过 800 ℃。为满足该承力件服役温度要求,研制了一种 K4800 镍基高温合金。合金在服役过程中需要承受温 度、应力与环境之间复杂的交互耦合作用,由此产生 的高温氧化问题是加速热端部件失效的关键因素之 一⁶⁰,因此有必要深入研究K4800合金的抗氧化性能, 为K4800合金在承力件上的应用提供理论依据。

镍基高温合金的抗氧化性能主要取决于氧化速率,

合金的氧化速率与氧化层致密度及元素的扩散速率密切 相关[7-8]。大量研究表明,添加少量活性元素可以进一步 提高镍基高温合金的抗氧化性能[9-10]。活性元素在高温 氧化过程中的作用最早由Pfeil发现,之后人们对这一现 象进行了大量的研究,并提出"活性元素效应"这一概念。 "活性元素效应"在抗氧化方面的作用主要体现在两方 面:(1)活性元素增加表面氧化膜形核质点,促进选择性 氧化,并通过缩短初期氧化过程迅速生成全覆盖的保护 性氧化膜;(2)活性元素降低氧化物生长速率,同时提高 氧化膜和基体的结合力^[11]。Hf作为活性元素的一种,对 高温合金抗氧化性能的影响较大,例如, β -NiAlHf合金在 氧化过程中,Hf会在晶界偏聚,阻碍金属离子向外扩散 以及在氧化层/基体界面形成"钉状"的HfO,,提高外氧化 层的粘附性[12-13]。但是,添加过量的活性元素也会破坏 合金的抗氧化性,过量的Hf会破坏Ni-Cr合金氧化层的 结构,使氧化层的致密性降低,进而使合金的抗氧化性能 下降[14]。

由于镍基高温合金成分复杂,涉及的合金化元素众 多,一般超过10种组元,不同合金组元在高温下还会发 生交互作用,因此不同体系合金的抗氧化性能差异较大。

收稿日期:2024-07-07

基金项目:国家自然科学基金(52001314);国家科技重大专项(J2019-VII-0002-0142, J2019-VI-0004-0118)

作者简介:卢建强,男,1999年生,硕士生,东北大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110819,E-mail: jqlu22h@imr.ac.cn

截止目前,尚未开展过K4800合金抗高温氧化性能的研究,关于Hf对合金氧化行为的影响暂不清楚。据此,本 工作重点研究了K4800和K4800+Hf合金在800、850 ℃ 空气环境下的静态氧化行为,通过分析氧化动力学曲线、 氧化产物种类和形貌、氧化层结构和成分等,阐明了Hf 对合金抗氧化性能的影响机制,为镍基高温合金的成分 设计提供理论参考。

2 实验

采用真空感应炉熔炼K4800母合金,母合金实测成分 (质量分数,%)为:Cr 17.91,Co 9.63,Al 1.87,Ti 3.66,Nb 1.9,W1.62,Mo1.95,C0.11,B0.012,Ni余量。母合金在 真空感应炉中重熔,重熔过程中不添加Hf或添加质量比 为0.4的结晶铪,制备出2种实验合金试板,试板中Hf的质 量比分别为小于0.00005和0.25,故2种实验合金分别命名 为K4800和K4800+0.25Hf。根据 HB 5258-2000《钢及高 温合金的抗氧化性测定试验方法》标准,采用静态增重法 进行 K4800 和 K4800+0.25 Hf 合金的高温氧化试验。试板 先进行 1180 ℃/4 h, 空冷+1165 ℃/135 MPa/4 h, 炉冷 +1160 ℃/4 h,空冷+1090 ℃/2 h,空冷+800 ℃/16 h, 空冷的热处理,然后加工成若干10 mm×10 mm×2.5 mm 试样,试样顶端加工一个 ϕ_2 mm通孔用于悬挂。选 用 2000#砂纸打磨试样 6 个表面后,采用无水乙醇进 行超声清洗,烘干后运用精度为0.01 mm的螺旋测 微仪测量各个试样的尺寸。坩埚在1000℃的高温 炉中进行预焙烧,每间隔24h称1次质量,当2次质 量变化不大于 0.0002 g 时记录坩埚质量。试样放入 预焙烧后的坩埚中,采用精度为0.01 mg的 METTLER TOLE DO XS105 Dual Range 电子天平对 坩埚+试样进行称重,作为氧化前质量,坩埚+试样 放入热处理炉中进行高温氧化试验,在800和 850 ℃ 空气环境中分别恒温氧化 20、50、100、200、 500、1000 h 后出炉,每个条件至少准备3个平行试 样,等待坩埚冷却后分别测量对应试样-坩埚的质

量,并记录数据,记录数据后继续放入热处理炉中进行后续氧化试验。运用 D/Max-2550 X 射线衍射仪(XRD)进行表面氧化层的物相鉴定,采用配备能谱(EDS)的 S-4800 场发射扫描电镜(SEM)和同时配备能谱(EDS)和波谱(WDS)的 JEOL JXA-8530F 电子探针(EPMA)研究表面和截面氧化层的产物种类、形貌、成分分布特征等。

3 结果与分析

3.1 氧化动力学曲线

图1是K4800与K4800+0.25Hf合金在800、850℃下 静态氧化1000h的氧化动力学曲线。结果表明,2种合 金的氧化增重与时间的关系曲线均符合抛物线规律。在 氧化初期,2种合金的氧化速率较快。随着氧化时间的 延长,氧化速率均降低,主要是因为随着合金氧化层增 厚,离子的扩散速率逐渐减小,导致合金氧化增重逐渐减 小。据据图1可知,加入Hf后,合金的氧化增重减小。 根据高温氧化理论^[15],假设氧化遵循单一氧化规律,合金 的氧化速率可以采用公式(1)表示:

$$\Delta M^n = K_{\rm p} t \tag{1}$$

式中, ΔM 为试样单位面积的氧化增重, mg/cm^2 ;n为反应 级数,幂指数; K_p 为氧化反应速率常数, $mg^n/(cm^{2n}\cdot h)$;t为 氧化时间,h。对式(1)两边取对数后,可得:

$$\lg\Delta M = \frac{1}{n}\lg t + \frac{1}{n}\lg K_{\rm p} \tag{2}$$

对公式(2)中lg ΔM -lgt 曲线的数据点进行回归线性 拟合,结果如图2所示。可以看出lg ΔM 和lgt之间近似 符合直线规律,2种合金不同温度下的氧化动力学曲线 方程参数如表1所示。

根据高温氧化理论,当反应级数n=1时,氧化动力学 曲线遵循线性规律,氧化增重和时间成正比,此时氧化膜 未完全覆盖合金表面不具备阻挡扩散的作用;当n=2时, 氧化动力学曲线遵循抛物线规律,氧化增重的平方和时 间成正比,氧化膜的生长由正负离子在氧化膜中的扩散



图 1 K4800与K4800+0.25Hf合金800、850℃静态氧化的动力学曲线 Fig.1 Static oxidation kinetics curves of K4800 and K4800+0.25Hf alloys at 800 °C (a) and 850 °C (b)



图2 K4800与K4800+0.25Hf合金800、850 ℃静态氧化增重变化与 氧化时间的对数关系线性拟合结果

- Fig.2 Linear fitting results of logarithmic relationship between static oxidation mass gain and oxidation time of K4800 and K4800+0.25Hf alloys at 800 and 850 °C
- 表1 K4800 与 K4800+0.25Hf 合金在 800、850 ℃静态氧化后的动 力学方程参数
- Table 1 Kinetic equation parameters of K4800 and K4800+0.25Hf alloys after static oxidation at 800 and 850 ℃

Temperature/°C	Alloy	n	$K_{\rm p}/{\rm mg}^n \cdot ({\rm cm}^{2n} \cdot {\rm h})^{-1}$
800	K4800	2.22	0.000 241
800	K4800+0.25Hf	1.93	0.000 393
950	K4800	1.77	0.001 38
850	K4800+0.25Hf	1.74	0.001 24

控制;当n≥3时,氧化动力学曲线遵循更为复杂的高次方规律,n值不同氧化膜的生长机制不同。由表1可得,2种合金在800与850℃时氧化的n值都近似接近于2,所以此时氧化过程受离子在氧化膜中的扩散所控制。

基于图1氧化增重测量结果,进行氧化速率的计算。 根据HB 5258-2000,合金的平均氧化速率通过公式(3)、 (4)进行计算。

$$\Delta G = \frac{m_1 - m_0}{s_0} \tag{3}$$

式中, ΔG 为单位面积氧化增重, g/m^2 ; m_1 为实验后试样与容器的和重,g; m_0 为实验前试样与容器的和重,g; s_0 为实验前试样表面积, m^2 。

$$K = \frac{\Delta G}{t} \tag{4}$$

式中,K为平均氧化速率,g/m²·h;t为氧化时间,h。

表 2 是 2 种合金在 800 和 850 ℃静态氧化 20、100、200、500、1000 h 后的平均氧化速率。结果表明,K4800 与 K4800+0.25Hf 合金在 800 与 850 ℃恒温静态氧化 1000 h 过程中氧化速率均小于 0.1 g/m²·h,根据 HB 5258-2000 对 2 种合金抗氧化性能进行判定,2 种合金均属于完

表2 K4800 与 K4800+0.25Hf 合金 800、850 ℃静态氧化后的平均 氧化速率

Table 2 Average oxidation rate of K4800 and K4800+0.25Hf alloys after static oxidation at 800 and 850 °C (g/m²·h)

Alloy	Temperature/°C	20 h	100 h	200 h	500 h	1000 h
K4800	800	0.041	0.0189	0.0126	0.0073	0.0052
	850	0.066	0.0327	0.0229	0.0161	0.0122
K4800	800	0.026	0.0135	0.0094	0.0062	0.0042
+0.25Hf	850	0.061	0.0307	0.0222	0.0151	0.0113

全抗氧化等级。K4800+0.25Hf 合金氧化初期的速率 (800 ℃/20 h为0.026 g/m²·h, 850 ℃/20 h为0.061 g/m²·h) 低于K4800 合金(800 ℃/20 h为0.041 g/m²·h, 850 ℃/20 h为0.066 g/m²·h)。值得一提的是,K4800+0.25Hf 合金在 静态氧化20~1000 h时的氧化速率均低于K4800 合金,表明 加入0.25wt%Hf之后K4800 合金的氧化速率减小。

3.2 氧化膜表面形貌与氧化产物

图 3 是 K4800 和 K4800+0.25 Hf 合金在 850 ℃静态氧 化 1000 h 后表面氧化产物的 XRD 图谱。结果表明,2 种 合金氧化 1000 h 之后的表面产物组成相似,均含有为 Cr₂O₃、TiO₂、Nb₂O₅、NiCr₂O₄等。

研究发现,2种合金在800和850 ℃静态氧化1000 h 内,表面均未发生明显脱落。图4和图5分别是2种合金 在800和850 ℃静态氧化20、100、1000 h后的表面形貌。 表3为其EDS能谱分析结果。结果表明,2种合金表面氧 化层均包含细小致密的 Cr_2O_3 氧化物,同时还存在少量块 状TiO₂、瘤状Nb₂O₅、尖晶石状NiCr₂O₄氧化物。800 ℃氧 化20 h后,细小颗粒状Cr₂O₃未完全覆盖合金表面,如图 4a、4d所示。而在850 ℃氧化20 h后,合金表面均已布满 细小致密的Cr₂O₃,如图5a、5d所示。可见,氧化温度升 高加快了合金基体中金属离子向外扩散的速率,使表面 更快形成致密Cr₂O₃。2种合金在初期氧化阶段,表面均



图 3 K4800 和 K4800+0.25Hf 合金 850 ℃ 静态氧化 1000 h 后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of K4800 and K4800+0.25Hf alloys after static oxidation at 850 °C for 1000 h



图4 K4800、K4800+0.25Hf合金800 ℃静态氧化20、100、1000h后表面产物的SEM照片

Fig.4 SEM images of surface products of K4800 (a-c), and K4800+0.25Hf (d-f) alloys after static oxidation at 800 °C for 20 h (a, d), 100 h (b, e), and 1000 h (c, f)



图5 K4800及K4800+0.25Hf合金在850 ℃静态氧化不同时间后表面产物的SEM照片

Fig.5 SEM images of surface products of K4800 (a-c) and K4800+0.25Hf (d-f) alloys after static oxidation at 850 °C for 20 h (a, d), 100 h (b, e), and 1000 h (c, f)

Table 3	EDS analysis results of different positions marked in Fig.5 (at%)

Position	Ni	Cr	Ti	Nb	Al	Со	0
1	4.54	10.72	18.74	15.84	-	-	50.16
2	2.77	26.17	15.50	1.12	0.48	1.09	52.87
3	22.51	38.74	0.44	1.78	-	1.15	35.38

形成了少量Nb₂O₅,这是由于在氧化过程中合金基体与 氧气直接接触,基体表面随机离散分布的富含Nb、Ti的 MC型碳化物能够与O₂发生氧化反应,形成瘤状的Nb₂O₅ 与TiO₂的混合氧化物。如图5c所示,K4800合金在氧化 过程中会出现少量尖晶石状的氧化产物,结合XRD图谱 及EDS成分分析(表3)尖晶石状氧化产物为NiCr₂O₄。 NiCr₂O₄形成原因可能是由于在氧化过程中,Ni会由基体 向外扩散与O结合形成NiO,随后NiO会立即与周围的 Cr₂O₃发生固相反应形成尖晶石状的NiCr₂O₄^[11]。

3.3 氧化层结构与氧化产物

图 6 与图 7 是 K4800 与 K4800+0.25Hf 合金在 800、 850 ℃氧化 20、100、1000 h 后氧化层截面的 SEM 照片。 运用 Nano Measurer 软件测量了合金 Cr₂O₃外氧化层的厚 度,其测量结果如图 8 所示。结果表明,2 种合金 Cr₂O₃外 氧化层厚度随着时间的延长不断增加,但氧化层厚度的 增长速率逐渐减小。值得注意的是,无论在 800 ℃还是 在 850 ℃,微量 Hf 添加均能够减小合金 Cr₂O₃ 外氧化层 的厚度。加入 0.25wt%Hf 使合金在 800 ℃氧化 20 h 后的 Cr₂O₃外氧化层平均厚度由 1.13 μm 降低到 0.54 μm, 100 h 后由 1.35 μm 降低到 0.77 μm, 1000 h 后由 2.71 μm 降低到 2.17 μm; 850 °C氧化 20 h 后由 1.31 μm 降低到 1.29 μm, 100 h 后由 2.27 μm 降低到 1.49 μm, 1000 h 后由 5.83 μm 降低到 4.09 μm。均匀、致密且生长速率慢的氧化层有利 于提高抗氧化性能,因为氧化层生长速率越慢,说明离子 扩散速率越慢,从而能间接反映出氧化层阻碍离子扩散 的能力越强^[16-17]。加入Hf之后, Cr₂O₃外氧化层厚度增长 较慢,表明 Hf 使离子扩散速率减慢,是合金氧化增重降 低的主要原因之一。

图9为K4800合金在850 ℃氧化1000h后氧化层截 面的 EPMA 照片及 EDS 元素面分布。由图9可知, K4800合金氧化层为双层结构,外氧化层主要富含 Cr、 Ti 和 O 元素,结合 XRD 物相鉴定结果推测该层主要由 连续且致密的 Cr₂O₃以及离散分布的 TiO₂构成。块状 TiO₂会在最外层形成是由于 Ti⁴⁺在 Cr₂O₃层的扩散迁移速 率与Cr³⁺相比较快,Ti⁴⁺不断向外扩散在外氧化膜表面生成较多块状TiO₂氧化物^[18-19]。随着氧化时间的延长,块状TiO₂尺寸逐渐增大,会导致外氧化层产生空隙,这为O扩散到基体中提供了有利条件。内氧化层的氧化产物呈树根状,主要含Al和O元素,为Al₂O₃氧化产物。由于K4800合金中Al含量较低,所以很难在基体外侧形成致密的Al₂O₃氧化层。一般认为,Al在氧分压较低时就能优先发生选择性氧化生成内氧化物,Al从基体扩散到氧化物/基体界面时,便能与向内扩散的O反应生成不规则的树根状Al₂O₃^[20-21]。这种树根状的Al₂O₃内氧化层能够提高氧化层与基体的粘附性。

4 讨 论

4.1 K4800 合金氧化机制

从图1的氧化动力学曲线发现,合金氧化主要分为2 个阶段,第1阶段为快速氧化阶段,这一阶段由于合金基



图 6 K4800及K4800+0.25Hf合金在800 ℃静态氧化不同时间后截面氧化层SEM照片

Fig.6 SEM images of K4800 (a-c) and K4800+0.25Hf (d-f) alloys after static oxidation at 800 °C for 20 h (a, d), 100 h (b, e), and 1000 h (c, f)



图7 K4800及K4800+0.25Hf合金在850 ℃静态氧化不同时间后截面氧化层SEM照片

Fig.7 SEM images of K4800 (a-c) and K4800+0.25Hf (d-f) alloys after static oxidation at 850 °C for 20 h (a, d),100 h (b, e), and 1000 h (c, f)



图8 K4800 与 K4800+0.25Hf 合金800、850 ℃静态氧化过程外氧化 层厚度变化

Fig.8 Changes of thickness of outer oxide layer of K4800 and K4800+0.25Hf alloys during static oxidation at 800 and 850 °C

体直接与空气接触,会发生基体与氧气的界面反应,导致 氧化增重迅速增大。在Cr含量较高的镍基高温合金中, 氧化初期阶段Cr会优先发生氧化,形成大量细小的 Cr₂O₃颗粒^[22],同时Ni会从基体中扩散到表面形成尖晶石 状的NiCr₂O₄。由于镍基合金中Ti⁴⁺的扩散速度大于Cr³⁺ 的扩散速度,所以在含Ti的镍基高温合金中外氧化层表 面普遍会生成少量TiO₂。因此,K4800合金外氧化层以 致密的Cr₂O₃为主,并会在Cr₂O₃外氧化层表面形成少量 块状TiO₂。随着氧化时间延长,Cr³⁺不断扩散到基体界 面,并与O反应使Cr₂O₃层不断增厚,形成连续的氧化层, 连续致密的氧化膜切断了O与基体的直接接触,继续氧 化需要借助金属离子与氧离子在氧化层中的扩散,离子 在致密氧化层中的扩散速率较小,因此合金进入稳定氧 速率逐渐降低,氧化动力学曲线呈抛物线趋势。

4.2 Hf元素对合金抗氧化性的影响

由图8结果表明,K4800和K4800+0.25Hf合金在 850 ℃时的外氧化层厚度均比在800 ℃时的厚,这主要 是因为当氧化温度升高后,离子的扩散速率加快,导致氧 化产物形成速率变快。另外,Hf微合金化使K4800合金 800和850 ℃氧化速率降低,使Cr,O,外氧化层厚度减小, 表明Hf提高了合金的抗氧化性能。有研究^[23]发现,Hf元 素在氧化过程中会向晶界偏聚,能够降低离子沿晶界的 扩散速率。主要是因为Hf离子半径较大,当Hf在晶界 偏聚时,能够阻碍其他金属离子沿晶界向外扩散,减小金 属离子的扩散速率。Bennett等^[24]发现,与Y、Ce等其他 活性元素相比,Hf具有更大的有效原子半径与更强的晶 界附着力,导致其在合金和氧化层中的扩散速率更低,同 时能够有效地降低金属离子和O²沿晶界的输运速率。 另外,添加少量的Hf元素能够细化Al,O,氧化产物,Hf能 够更有效地提高外氧化层为Al,O,的高温合金抗氧化性 能^[25]。Liu等^[26]发现当Hf固溶在NiWO。氧化层中时,Hf 能够抑制O空位形成,O空位形成的越少,O²通过空位向 内扩散的速率越慢,进而能够提高合金的抗氧化性能。

由图 10 发现,在K4800+0.25Hf 合金 Al₂O₃内氧化层 中发现了针状白亮相,经过 EPMA 波谱分析发现白亮相 中富含 Hf 元素,为了确定针状白亮相出现的位置,对 K4800+0.25Hf 合金进行腐蚀并进行 SEM 与 EDS 分析, 其结果如图 11 及表4 所示。由图 11 发现,富含 Hf 的针状 相位于晶界,外部由 Al₂O₃内氧化层包裹。Xiao 等^[27]研究 高 Hf 含量镍基高温合金在空气中的氧化行为时,在晶界 观察到明亮针状相,通过 XRD 分析该针状相为 HfO₂,晶 界处 HfO₂产生原因可能是在氧化过程中 Hf 会在晶界偏



图9 K4800合金在850 ℃静态氧化1000 h 后截面氧化层的 EPMA 照片和对应的 EDS 元素面分布

Fig.9 EPMA image and corresponding EDS element mappings of cross-section oxide layer of K4800 alloy after static oxidation at 850 °C for 1000 h

聚,当O²沿晶界向内部扩散时,Hf会与O²发生氧化反应 生成HfO₂。Liu等^[13]通过热力学计算研究发现,HfO₂的 吉布斯自由能比Al₂O₃小,说明HfO₂会优先于Al₂O₃生 成。有研究发现,Hf会向晶界偏聚形成HfO₂,稀土、活性 元素氧化物由于其晶体结构松散、多孔,具有较高的O² 透过率,因此O²较易通过HfO₂进行扩散,并与周围基体 中的Al³⁺结合形成Al₂O₃,晶界的HfO₂在一定程度上会促 进Al₂O₃形成^[13,28]。并且Cr³⁺从基体向外扩散时主要是沿 晶界向外扩散^[29],而Cr³⁺在Al₂O₃中的扩散速率比在晶界 的扩散速率低很多^[30],当Cr³⁺沿晶界向外扩散时,在晶界 形成的Al₂O₃会使Cr³⁺向合金表面扩散的速率降低,因此 与普通晶界相比,生成Al₂O₃的晶界有助于抑制Cr³⁺向外 扩散^[31]。

图12为K4800合金及Hf微合金化影响K4800合金 高温氧化行为示意图。当K4800合金处于初期氧化阶段 时,如图12a所示,由于K4800中Cr含量较高,所以Cr会 优先发生氧化形成一层较薄的保护性氧化层。当加入 Hf后,如图12c所示,Hf会向晶界处偏聚,当金属离子通 过晶界向外扩散时,由于Hf元素拥有较大的原子半 径,其会阻碍金属离子向外扩散,从而使Cr,O,层的厚



图10 K4800+0.25Hf合金在850 ℃静态氧化1000h后截面氧化层的EPMA照片及对应的EDS元素面分布

Fig.10 EPMA image and corresponding EDS element mappings of cross-section oxide layer of K4800+0.25Hf alloy after static oxidation at 850 °C for 1000 h



- 图11 K4800+0.25Hf合金在850 ℃静态氧化1000 h 后截面氧化层 腐蚀后SEM照片
- Fig.11 SEM image of corroded cross-section oxide layer of K4800+0.25Hf alloy after static oxidation at 850 °C for 1000 h

度降低。当合金处于稳态氧化阶段时,如图12b所示, Ti⁴⁺持续向外扩散形成块状TiO₂,同时合金内氧化逐渐 加重,出现树枝状Al₂O₃。而当加入Hf元素后,如图

表4	图 11 中 K4800+0.25Hf 合金截面 内氧化层产物的 EDS 成分分
	析结果

 Table 4 EDS analysis results of oxide layer products of K4800+

 0.25Hf allov cross-section in Fig.11(at%)

······································							
Position	Ni	Cr	Ti	Al	0	Hf	Co
1	9.72	4.03	10.83	17.28	56.24	-	1.90
2	10.32	3.50	6.18	17.99	56.01	4.29	1.69
3	5.29	2.13	12.27	19.76	60.55	-	-

12d 所示, O²⁻通过晶界进入基体,由于形成HfO₂所需的自由能比Al₂O₃低,所以O²⁻会优先与在晶界偏聚的Hf⁴⁺反应形成HfO₂,随着氧化时间延长,晶界处HfO₂会促进Al₂O₃的形成与长大,在晶界形成由Al₂O₃包裹着HfO₂的复杂氧化产物。与普通晶界相比,形成HfO₂和Al₂O₃的晶界有助于阻碍Cr³⁺沿晶界的扩散,减小Cr³⁺的扩散速率。一方面,随着Cr³⁺等离子沿晶界的扩散速率降低,合金外氧化层增厚的速率会减小;另一



图12 K4800合金及Hf微合金化K4800合金高温氧化行为示意图

Fig.12 Schematic diagrams of high-temperature oxidation behavior of K4800 alloys (a-b) and K4800 alloys after Hf microalloying (c-d): (a, c) initial stage and (b, d) stable stage

方面减缓 Cr³⁺向外的扩散速率有利于形成较为致密的 Cr₂O₃ 外氧化层,若 Cr³⁺离子扩散速率过快会导致空 隙、空洞的形成。综上所述,Hf 微合金化使 K4800 合 金内氧化层晶界形成 HfO₂,促使 Al₂O₃在 HfO₂周围成 核并促进了 Al₂O₃的生长,晶界处的 Al₂O₃和 HfO₂有利 于降低 Cr³⁺向外扩散速率,Cr₂O₃ 外氧化层厚度降低, 合金抗氧化性能得到提高。

5 结论

1) K4800 与 K4800+0.25Hf 合金在 800、850 ℃静态 氧化 1000 h 的氧化动力学曲线均符合抛物线规律。Hf 降低了 K4800 合金平均氧化速率,其中 0.25wt%Hf 使合 金 800 ℃氧化 20 h 的速率从 0.041 g/m²·h 降低到 0.0265 g/m²·h。

2)2种实验合金氧化层均为双层结构,外氧化层以 连续致密的Cr₂O₃为主,同时在Cr₂O₃表面形成少量块状 TiO₂,内氧化层主要包含树根状Al₂O₃氧化物。

3)0.25wt%Hf添加降低了K4800合金Cr₂O₃外氧化 层的厚度:800 ℃氧化20h后,平均厚度由1.13 µm降 低到0.54 µm;800 ℃氧化1000h后,厚度由2.71 µm降 低到 2.17 µm; 850 ℃氧化 20 h 后,厚度由 1.31 µm 降低 到 1.29 µm; 850 ℃氧化 1000 h 后,厚度由 5.83 µm 降低 到 4.09 µm。

4)K4800+0.25Hf合金内氧化层晶界生成了HfO₂,使 得Al₂O₃容易在HfO₂周围形成,晶界的Al₂O₃和HfO₂有助 于抑制Cr³⁺沿晶界的扩散,使Cr₂O₃氧化膜的生长受到限 制,延缓了Cr₂O₃氧化层厚度的增加,进而降低了合金的 氧化速率。

参考文献 References

- Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008: 2
- [2] Williams J C, Starke E A. Acta Materialia[J], 2003, 51(19): 5775
- [3] Pollock T M, Tin S. Journal of Propulsion and Power[J], 2006, 22(2): 361
- [4] Guo Jianting(郭建亭). Materials Science and Engineering for Superalloys(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 18
- [5] Zhou Ruifa(周瑞发), Han Yafang(韩雅芳). High Temperature Structural Material(高温结构材料) [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006: 1

- [6] He M Y, Evans A G. Acta Materialia[J], 2010, 58(2): 583
- [7] Ren W L, Ouyang F F, Ding B et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 724: 565
- [8] Khan A, Huang Y, Dong Z et al. Corrosion Science[J], 2019, 150: 91
- [9] Zheng Z B, Wang S, Long J et al. Corrosion Science[J], 2020, 164: 108359
- [10] Ren Lei(任 雷), Fu Guangyan(付广艳), Liu Enze(刘恩泽) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3857
- [11] Li Meishuan(李美栓). High Temperature Corrosion of Metal(金属的高温腐蚀) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 42
- [12] Khalil R, Sheng N C, Sang N C et al. Vacuum[J], 2021, 191: 110382
- [13] Liu L, Fan D Y, Guo H B et al. Materials Letters[J], 2023, 342: 134305
- [14] Yu S Y. Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 904: 164071
- [15] Huang Qianyao(黄乾尧), Li Hankang(李汉康). Superalloy(高温 合金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 100
- [16] Zhang Yawei(张亚玮), Shen Yu(沈字), Ju Quan(鞠泉) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(9): 3221
- [17] Kubacka D, Eggeler Y M, Volz N et al. Superalloy 2020[C].Warrendale: TMS, 2020: 763

- [18] Sigler D R. Oxidation of Metals[J], 1996, 46(5-6): 335
- [19] Abe F, Araki H, Yoshida H et al. Oxidation of Metals[J], 1987, 27(1): 21
- [20] Park S J, Seo S M, Yoo Y S et al. Corrosion Science[J], 2015, 90: 305
- [21] Duan SC, Shi X, Mao MT et al. Scientific Reports [J], 2018, 8(1): 14
- [22] Rapp R A. Material Science & Engineering[J], 1987, 87: 319
- [23] Pint B A. Oxidation of Metals[J], 1996, 45(1): 1
- [24] Bennett I J, Kranenburg J M, Sloof W G. Journal of the American Ceramic Society[J], 2010, 88(8): 2209
- [25] Deng W F, Zhou T T, Luo H L et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2008, 37(9): 1549
- [26] Liu S L, Yan S, Chen M et al. Corrosion Science[J], 2022, 202: 110309
- [27] Xiao J H, Wang D, Jiang X W et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials[J], 2021, 28: 1957
- [28] Cao X Z, He J, Chen H et al. Corrosion Science[J], 2020, 167: 108481
- [29] Seltzer M S, Wilcox B A. Metallurgical Transactions[J], 1972, 3(9): 2357
- [30] Moya E G, Moya F, Sami A et al. Philosophical Magazine A[J], 1995, 72(4): 861
- [31] Teng J W, Gong X J, Yang B B et al. Corrosion Science[J], 2022, 198: 110141

Effects of Hf Microalloying on Oxidation Behavior of K4800 Nickel-Based Superalloy

Lu Jianqiang^{1,2}, Wang Linlin¹, Ou Meiqiong^{2,3}, Hou Kunlei^{2,3}, Wang Min^{2,3}, Wang Ping¹, Ma Yingche^{2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Shi Changxu Advanced Innovation Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Evaluation, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,

Shenyang 110016, China)

Abstract: The effect of Hf on high-temperature oxidation behavior of K4800 nickel-based superalloy was studied. The results show that the oxidation kinetics curves of K4800 and K4800+0.25Hf alloys obey parabolic law during thermostatical static oxidation at 800 and 850 °C. However, the initial static oxidation rate of K4800+0.25Hf alloy (0.026 g·(m²·h)⁻¹ at 800 °C for 20 h and 0.061 g·(m²·h)⁻¹ at 850 °C for 20 h) is lower than that of K4800 alloy (0.041 g·(m²·h)⁻¹ at 800 °C for 20 h and 0.066 g·(m²·h)⁻¹ at 850 °C for 20 h). The oxide layer of the two experimental alloys consists of outer oxide layer and an inner oxide layer. The outer oxide layer primarily consists of dense Cr₂O₃, while the inner oxide layer decreases from 2.71 µm to 2.17 µm after oxidation at 800 °C for 1000 h and from 5.83 µm to 4.09 µm after oxidation at 850 °C for 1000 h. The results of EPMA analysis indicate the formation of HfO₂ at the grain boundary of the oxide layer in the K4800+0.25Hf alloy, promoting the formation of Al₂O₃ around HfO₂ and accelerating the growth of Al₂O₃. The presence of Al₂O₃ oxide layer. Consequently, the trace addition of Hf enhances the oxidation resistance of the K4800 alloy.

Key words: nickel-based superalloy; K4800 alloy; Hf microalloying; high-temperature oxidation behavior

Corresponding author: Ou Meiqiong, Ph. D., Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971986, E-mail: mqou@imr.ac.cn