

Hf 微合金化对 K4800 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 10016)

(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 1100161)

摘要:研究了 Hf 微合金化对 K4800 镍基合金高温氧化行为的影响。结果表明, K4800 和 K4800+0.25Hf 两种实验合金在 800°C、850°C 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°C/20h 为 0.0265g/m²h, 850°C/20h 为 0.0617g/m²h) 低于 K4800 合金 (800°C/20h 为 0.041g/m²h, 850°C/20h 为 0.0669g/m²h)。两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 Cr₂O₃ 为主, 并会在 Cr₂O₃ 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°C 静态氧化 1000h 后 Cr₂O₃ 外氧化层平均厚度从 2.71μm 减小到 2.17μm, 850°C 静态氧化 1000h 后从 5.83μm 减小到 4.09μm。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;

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(20??)0?-0??-0?

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°C 提高到 700°C 以上, 将来有可能超过 800°C。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^[6], 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 HfO₂, 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, 有研究发现^[14], 添加过量(2%wt)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。

由于镍基高温合金成分复杂, 涉及的合金化元素众多, 一般超过十种组元, 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。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°C、850°C 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理, 为镍基高温合

收到初稿日期: 2023-??-??; 收到修改稿日期: 2023-??-??

基金项目: 国家自然科学基金资助 (项目号 52001314); 国家科技重大专项资助 (项目号 J2019-VII-0002-0142, No. 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

金的成分设计提供理论参考。

1 实验方法

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, W 1.62, Mo 1.95, C 0.11, B 0.012, Ni 余量。母合金在真空感应炉中重熔, 重熔过程中不添加 Hf 或添加重量百分比为 0.4 的结晶钎, 制备出两种实验合金试板, 试板中 Hf 的重量百分比分别为小于 0.00005 和 0.25, 故两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+0.25Hf 合金的高温氧化实验。试板先进行 1180℃/4 小时.空冷+1165℃/135MPa/4h.炉冷+1160℃/4h.空冷+1090℃/2h.空冷+800℃/16h.空冷的热处理, 然后加工成若干 10mm×10mm×2.5mm 试样, 试样顶端加工一个 Φ2 通孔用于悬挂。选用 2000#砂纸打磨试样六个表面后, 采用无水乙醇进行超声清洗, 烘干后运用精度为 0.01mm 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 称一次重量, 当两次重量变化不大于 0.0002g 时记录坩埚重量。试样放入预焙烧后的坩埚中, 采用精度为 0.01mg 的 METTLER TOLE DO XS105 Dual Range 电子天平对坩埚+试样进行称重, 作为氧化前重量, 坩埚+试样放入热处理炉中进行高温氧化实验, 在 800℃和 850℃空气环境中分别恒温氧化 20h、50h、100h、200h、500h、1000h 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-坩埚的重量, 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实验。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。

2. 结果与分析

2.1 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, 两种

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, 两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(2.1)表示:

$$\Delta M^n = K_p \times t \quad (2.1)$$

其中 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, $\text{mg}^n/(\text{cm}^{2n} \cdot \text{h})$; t 为氧化时间, h。对式(2.1)两边取对数后, 可得:

$$\lg \Delta M = \frac{1}{n} \lg t + \frac{1}{n} \lg K_p \quad (2.2)$$

对(2.2)式中 $\lg \Delta M - \lg t$ 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 $\lg \Delta M$ 和 $\lg t$ 之间近似符合直线规律, 两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。

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 alloy after static oxidation at 800℃ and 850℃

temperature	alloy	n	$K_p(\text{mg}^n/(\text{cm}^{2n} \cdot \text{h}))$
800℃	K4800	2.22	0.000241
	K4800+Hf	1.93	0.000393
850℃	K4800	1.77	0.00138
	K4800+Hf	1.74	0.00124

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控制; 当 $n \geq 3$ 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, 两种合金在 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。

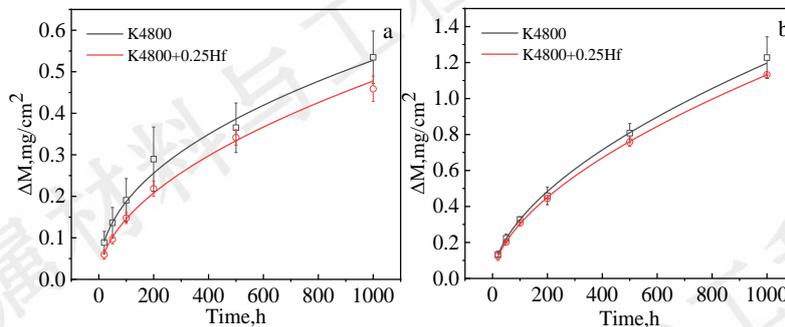


图1 K4800与K4800+0.25Hf合金800、850°C静态氧化的动力学曲线

Figure 1 Static oxidation kinetics curves of K4800 and K4800+0.25Hf alloys at 800 and 850°C (a)800°C,(b)850°C

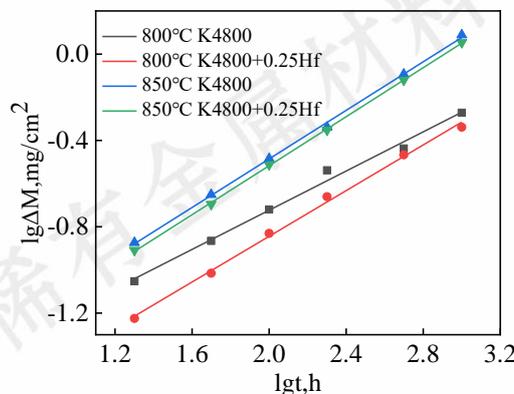


图2 K4800与K4800+0.25Hf合金800、850°C静态氧化增重变化与氧化时间的对数关系线性拟合结果

Figure 2 Linear fitting results of logarithmic relationship between static oxidation weight gain and oxidation time of K4800 and K4800+0.25Hf alloys at 800 and 850°C

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(2.3)、(2.4)进行计算。

$$\Delta G = \frac{m_1 - m_0}{s_0} \quad (2.3)$$

其中 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 。

$$K = \frac{\Delta G}{t} \quad (2.4)$$

其中 K 为平均氧化速率, $g/m^2 h$; t 为氧化时间, h 。

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

The average oxidation rate of K4800 and K4800+0.25Hf alloy after static oxidation at 800°C and 850°C						
oxidation rate/ $g/m^2 h$	20h	100h	200h	500h	1000h	
K4800	800°C	0.041	0.0189	0.0126	0.0073	0.0052
	850°C	0.066	0.0327	0.0229	0.0161	0.0122

K4800	800°C	0.026	0.0135	0.0094	0.0062	0.0042
+0.25Hf	850°C	0.061	0.0307	0.0222	0.0151	0.0113

表2是两种合金在800°C和850°C静态氧化20h、100h、200h、500h、1000h后的平均氧化速率。结果表明, K4800与K4800+0.25Hf合金在800°C与850°C恒温静态氧化1000h过程中氧化速率均小于 $0.1g/m^2 h$, 根据 HB 5258-2000对两种合金抗氧化性能进行判定, 两种合金均属于完全抗氧化等级。值得一提的是, K4800+0.25Hf合金在静态氧化20h-1000h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。

2.2 氧化膜表面形貌与氧化产物

图3是K4800和K4800+0.25Hf合金在850°C静态氧化1000h后表面氧化产物的XRD图谱。结果表明, 两种合金氧化1000h之后的表面产物组成相似, 均含有为 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 $NiCr_2O_4$ 等。

研究发现, 两种合金在800°C和850°C静态氧化1000h内, 表面均未发生明显脱落。图4和图5分别是

两种合金在 800°C 和 850°C 静态氧化 20h、100h、1000h 后的表面形貌。表 3 为 EDS 能谱分析结果。结果表明, 两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 TiO_2 、瘤状 Nb_2O_5 、尖晶石状 NiCr_2O_4 氧化物。800°C 氧化 20h 后, 细小颗粒状 Cr_2O_3 未完全覆盖合金表面, 如图 4 (a,d) 所示。而在 850°C 氧化 20h 后, 合金表面均已布满细小致密的 Cr_2O_3 , 如图 5 (a,d) 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 Cr_2O_3 。两种合金在初期氧化阶段, 表面均形成了少量 Nb_2O_5 ,

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 O_2 发生氧化反应, 形成瘤状的 Nb_2O_5 与 TiO_2 的混合氧化物。如图 5 (c) 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 成分分析尖晶石状氧化产物为 NiCr_2O_4 。 NiCr_2O_4 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 Cr_2O_3 发生固相反应形成尖晶石状的 NiCr_2O_4 ^[11]。

表 3 K4800 合金表面氧化产物 (图 5) 的 SEM/EDS 成分分析结果

Table 3 SEM/EDS analysis results of surface oxidation products in Figure 5(at%)

Mark	Ni	Cr	Ti	Nb	Al	Co	O
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

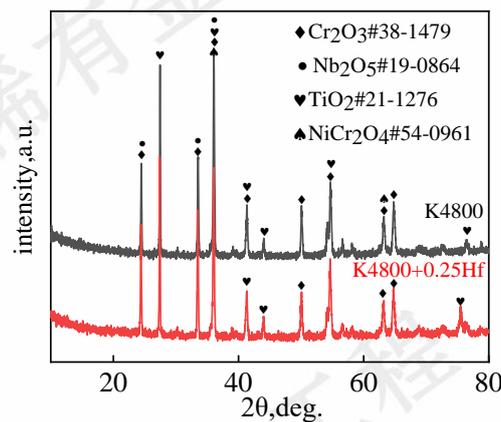


图 3 K4800 和 K4800+0.25Hf 合金 850°C 静态氧化 1000h 后的 XRD 图谱

Figure 3 XRD pattern of K4800 and K4800+0.25Hf alloy after static oxidation at 850°C for 1000h

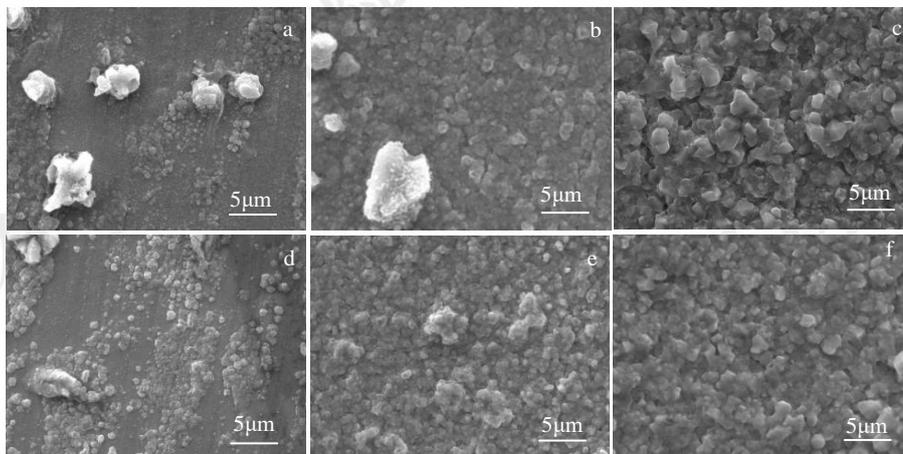


图 4 K4800(a-c), K4800+0.25Hf 合金(d-f) 800°C 静态氧化 20h、100h、1000h 后表面产物的 SEM 图像

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

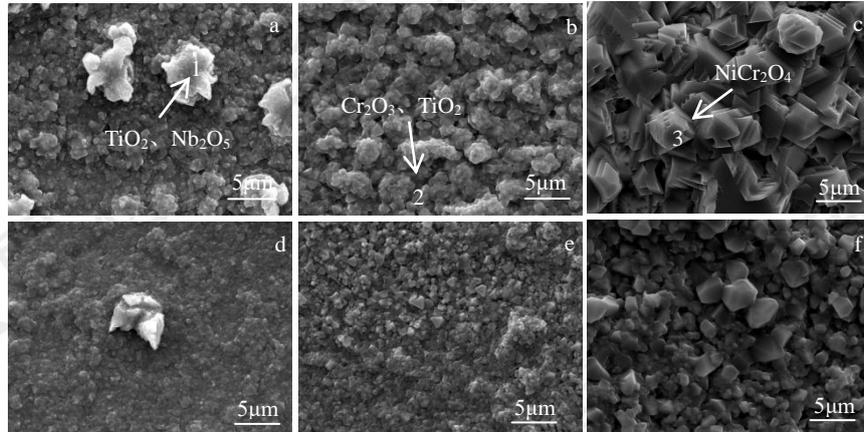


图5 K4800(a-c),K4800+0.25Hf 合金(d-f)850°C静态氧化 20h、100h、1000h 后表面产物的 SEM 图像

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

2.3 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°C、850°C氧化20h,100h,1000h后氧化层截面的SEM图像。运用Nano Measurer软件测量了合金 Cr_2O_3 外氧化层的厚度,测量结果如图8所示。结果表明,两种合金 Cr_2O_3 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°C还是在850°C,微量Hf添加均能够减小合金 Cr_2O_3 外氧化层的厚度。加入0.25wt%Hf使合金800°C氧化20h后的 Cr_2O_3 外氧化层平均厚度由1.13 μm 降低到0.54 μm ,100h

后由1.35 μm 降低到0.77 μm ,1000h后由2.71 μm 降低到2.17 μm ;850°C氧化20h后由1.31 μm 降低到1.29 μm ,100h后由2.27 μm 降低到1.49 μm ,1000h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, Cr_2O_3 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。

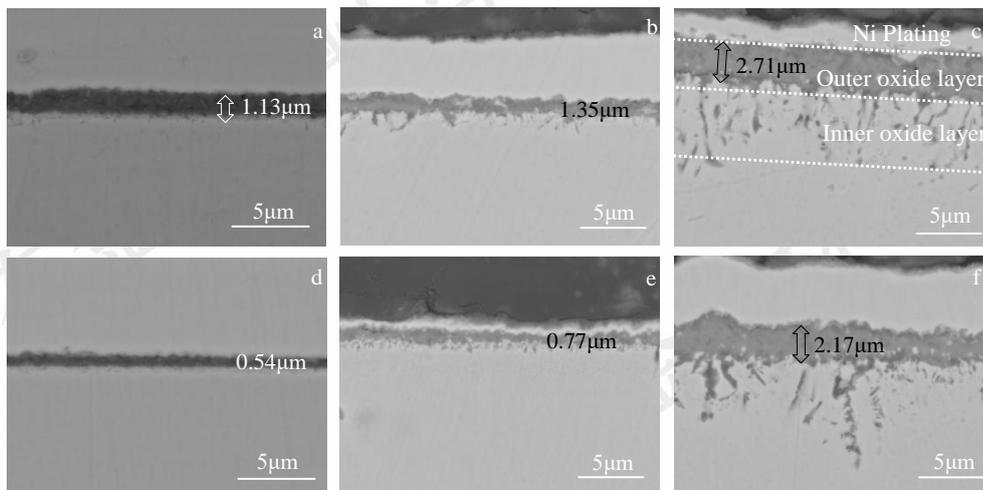


图6 K4800(a-c),K4800+0.25Hf 合金(d-f)800°C静态氧化 20h、100h、1000h 后截面氧化层 SEM 图像

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

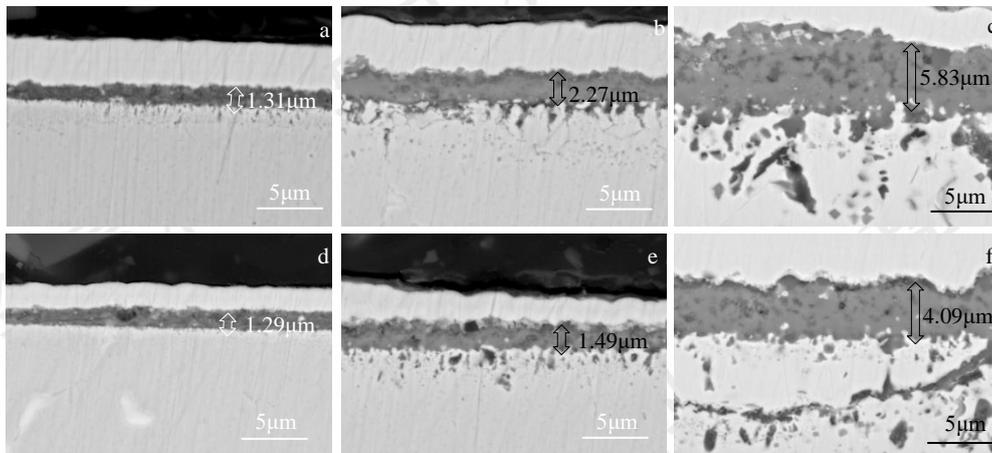


图 7 K4800(a-c),K4800+0.25Hf 合金(d-f)850°C静态氧化 20h、100h、1000h 后截面氧化层 SEM 图像

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

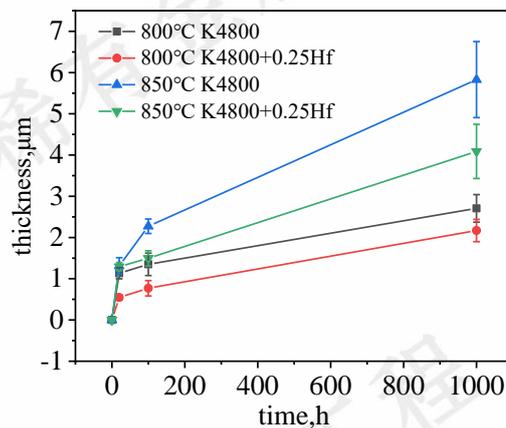


图 8K4800 与 K4800+0.25Hf 合金 800°C、850°C静态氧化过程外氧化层厚度变化

Figure 8The thickness of outer oxide layer of K4800 and K4800+0.25Hf alloy changes during static oxidation at 800°C and 850°C

图 9 为 K4800 合金在 850°C 氧化 1000h 后氧化层截面的 EPMA 图像。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 Cr_2O_3 以及离散分布的 TiO_2 构成。块状 TiO_2 会在最外层形成是由于 Ti^{4+} 在 Cr_2O_3 层的扩散迁移速率与 Cr^{3+} 相比较快， Ti^{4+} 不断向外扩散在外氧化膜表面生成较多块状 TiO_2 氧化物^[18,19]。随着氧化时间的延长，块状 TiO_2 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 ^[20,21]。这种树根状的 Al_2O_3 内氧化层能够提高氧化层与基体的粘附性。

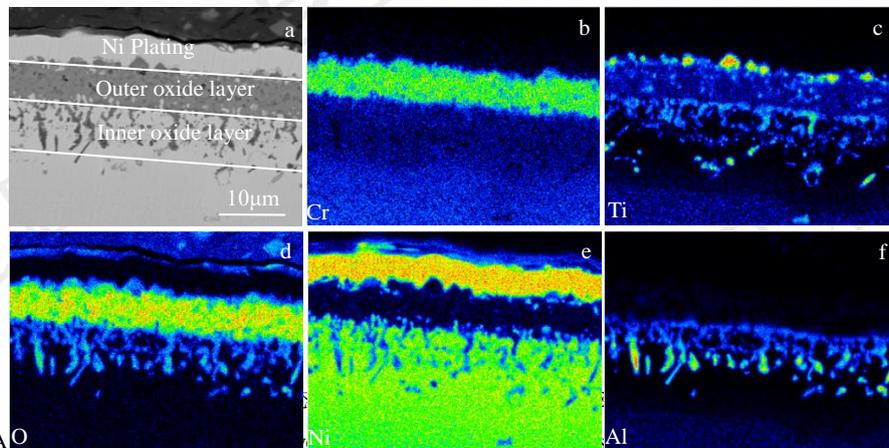


Figure 9 (a) EPMA O, Ni, Al element concentration distributions at 850°C for 1000h (b) Cr, (c) Ti, (d) O, (e) Ni, (f) Al

3 讨论

3.1 K4800 合金氧化机理

从图 1 的氧化动力学曲线发现,合金氧化主要分为两个阶段,第一阶段为快速氧化阶段,这一阶段由于合金基体直接与空气接触,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 Cr_2O_3 颗粒^[22],同时 Ni 会从基体中扩散到表面形成尖晶石状的 NiCr_2O_4 。由于镍基合金中 Ti^{4+} 的扩散速度大于 Cr^{3+} 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 TiO_2 。因此, K4800 合金外氧化层以致密的 Cr_2O_3 为主,并会在 Cr_2O_3 外氧化层表面形成少量块状 TiO_2 。随着氧化时间延长, Cr^{3+} 不断扩散到基体界面,并与 O 反应使 Cr_2O_3 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化阶段,氧化速率逐渐降低, Cr_2O_3 外氧化层厚度的增长速率逐渐降低,氧化动力学曲线呈抛物线趋势。

3.2 Hf 元素对合金抗氧化性的影响

图 8 结果表明, K4800 和 K4800+0.25Hf 合金在 850°C 时的外氧化层厚度均比在 800°C 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°C 和 850°C 氧化速率降低,使 Cr_2O_3 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。I.J. 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 O^{2-} 沿晶界的输运速率。另外,添加少量的 Hf 元素能够细化 Al_2O_3 氧化产物, Hf 能够更有效地提高外氧化层为 Al_2O_3 的高温合金抗氧化性能^[25]。Liu Shulin 等^[26]发现当 Hf 固溶在 NiWO_4 氧化层中时, Hf 能够抑制 O 空位形成, O 空位形成的越少, O^{2-} 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 Al_2O_3 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 合金进行腐蚀并实施了 SEM 与 EDS 分析,结果如图 11 所示。由图 11 发现,富含 Hf 的针状相位于晶界,外部由 Al_2O_3 内氧化层包裹。Xiao 等研究高 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 HfO_2 ,晶界处 HfO_2 产生原因可能是在氧化过程中 Hf 会

在晶界偏聚, 当 O^{2-} 沿晶界向内部扩散时, Hf 会与 O^{2-} 发生氧化反应生成 HfO_2 ^[27]。Liu 等^[13]通过热力学计算研究发现, HfO_2 的吉布斯自由能比 Al_2O_3 小, 说明 HfO_2 会优先于 Al_2O_3 生成。有研究发现, Hf 会向晶界偏聚形成 HfO_2 , 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 O^{2-} 透过率, 因此 O^{2-} 较易通过 HfO_2 进行扩散, 并与周围基体中的 Al^{3+} 结合形成 Al_2O_3 , 晶

界的 HfO_2 在一定程度上会促进 Al_2O_3 形成^[13,28]。并且 Cr^{3+} 从基体向外扩散时主要是沿晶界向外扩散^[29], 而 Cr^{3+} 在 Al_2O_3 中的扩散速率比在晶界的扩散速率低很多^[30], 当 Cr^{3+} 沿晶界向外扩散时, 在晶界形成的 Al_2O_3 会使 Cr^{3+} 向合金表面扩散的速率降低, 因此与普通晶界相比, 生成 Al_2O_3 的晶界有助于抑制 Cr^{3+} 向外扩散^[31]。

表 4 K4800+0.25Hf 合金截面内氧化层产物 (图 11) 的 SEM/EDS 成分分析结果

Table 4 SEM/EDS composition analysis results of oxide layer products (Figure 11) in K4800+0.25Hf alloy cross section(at%)

Mark	Ni	Cr	Ti	Al	O	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	-	-

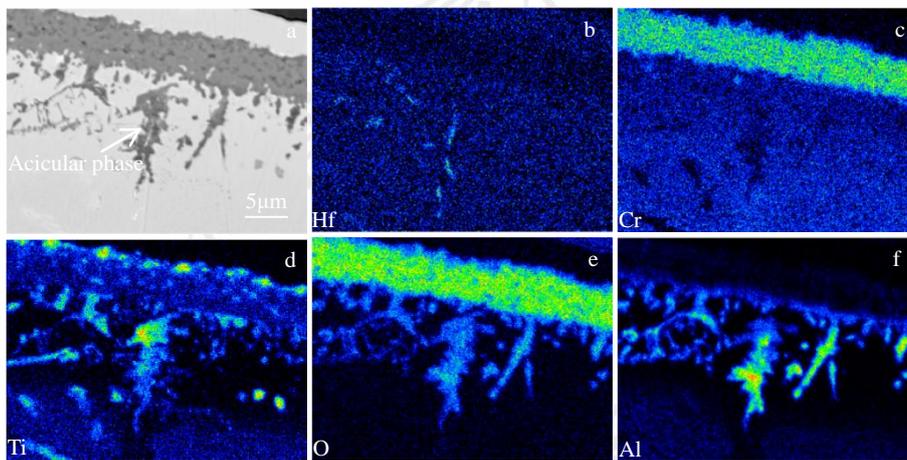


图 10 K4800+0.25Hf 合金 850°C 静态氧化 1000h 后截面氧化层的 EPMA 图像和对应的元素分布

Figure 10 (a) EPMA image of cross-section oxide layer of K4800+0.25Hf alloy after static oxidation at 850°C for 1000h and the main element concentration distributions (b)Hf,(c)Cr,(d)Ti,(e)O,(f)Al

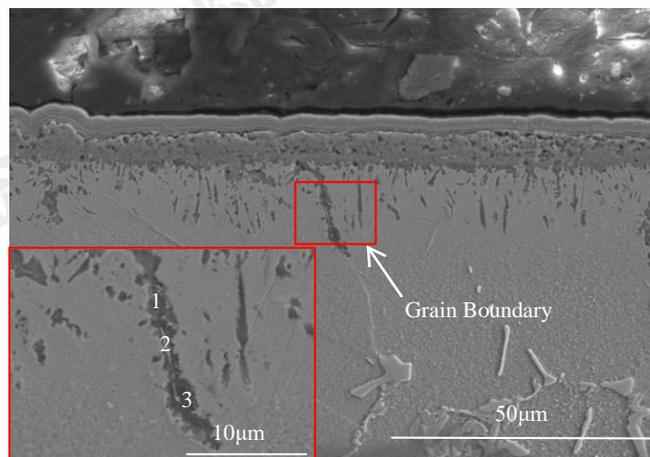


图 11 K4800+0.25Hf 合金 850°C 静态氧化 1000h 后截面氧化层 (腐蚀后) SEM 图像

Figure 11 SEM image of K4800+0.25Hf alloy after static oxidation at 850°C for 1000h (after corrosion)

图 11 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 12(a)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 12(c)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_2O_3 层的厚度降低。当合金处于稳态氧化阶段时,如图 12(b)所示, Ti^{4+} 持续向外扩散形成块状 TiO_2 , 同时合金内氧化逐渐加重,出现树枝状 Al_2O_3 。而当加入 Hf 元素后,如图 12(d)所示, O^{2-} 通过晶界进入基体,由于形成 HfO_2 所需的自由能比 Al_2O_3 低,所以 O^{2-} 会优先与在晶界偏聚的 Hf^{4+} 反应形成 HfO_2 , 随着氧化时间延长,晶界处 HfO_2 会促进 Al_2O_3 的形成与长大,

在晶界形成由 Al_2O_3 包裹着 HfO_2 的复杂氧化产物。与普通晶界相比,形成 HfO_2 和 Al_2O_3 的晶界有助于阻碍 Cr^{3+} 沿晶界的扩散,减小 Cr^{3+} 的扩散速率。一方面,随着 Cr^{3+} 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。另一方面减缓 Cr^{3+} 向外的扩散速率有利于形成较为致密的 Cr_2O_3 外氧化层,若 Cr^{3+} 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 HfO_2 , 促使 Al_2O_3 在 HfO_2 周围成核并促进了 Al_2O_3 的生长,晶界处的 Al_2O_3 和 HfO_2 有利于降低 Cr^{3+} 向外扩散速率, Cr_2O_3 外氧化层厚度降低,合金抗氧化性能得到提高

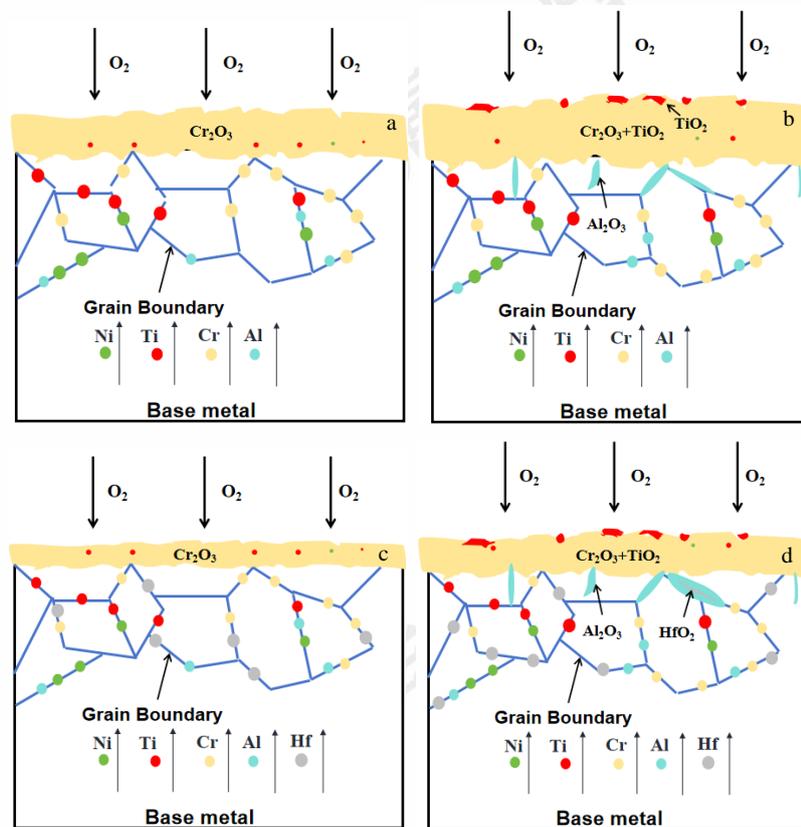


图 12 K4800 合金及 Hf 微合金化影响 K4800 合金高温氧化行为示意图

Figure 12 Diagram of K4800 alloy(a,b) and Hf microalloying effect on high temperature oxidation behavior of K4800 alloy(c,d) initial stage,(a,c)stable stage(b,d)

4. 结论

(1) K4800 与 K4800+0.25Hf 合金在 800°C 、 850°C 静态氧化 1000h 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°C 氧化 20h 的速率从 $0.041\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 降低到 $0.0265\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 。

(2) 两种实验合金氧化层均为双层结构,外氧化层以连续致密的 Cr_2O_3 为主,同时在 Cr_2O_3 表面形成少量块状 TiO_2 , 内氧化层主要包含树根状 Al_2O_3 氧化物。

(3) 0.25wt%Hf 添加降低了 K4800 合金 Cr_2O_3 外氧化层的厚度: 800°C 氧化 20h 后,平均厚度由 $1.13\mu\text{m}$ 降低到 $0.54\mu\text{m}$; 800°C 氧化 1000h 后,厚度由 $2.71\mu\text{m}$ 降低到 $2.17\mu\text{m}$; 850°C 氧化 20h 后,厚度由 $1.31\mu\text{m}$ 降低到 $1.29\mu\text{m}$; 850°C 氧化 1000h 后,厚度由 $5.83\mu\text{m}$ 降低到 $4.09\mu\text{m}$ 。

(4) K4800+0.25Hf 合金内氧化层晶界生成了 HfO_2 , 使得 Al_2O_3 容易在 HfO_2 周围形成, 晶界的 Al_2O_3 和 HfO_2 有助于抑制 Cr^{3+} 沿晶界的扩散, 使 Cr_2O_3 氧化膜的生长受到限制, 延缓了 Cr_2O_3 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

- [1] Reed R C. *The Superalloys: fundamentals and applications* [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2008.
- [2] Williams J C, Starke E A. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(19): 5775-5799.
- [3] Pollock T M, Tin S. *Journal of Propulsion and Power*[J],2006, 22(2): 361-374.
- [4] Guo Jianting(郭建亭). *Materials science and engineering for superalloys(高温合金材料学)*[M].Beijing:Science Press, 2008.
- [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.
- [6] He M Y, Evans A G. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(2): 583-591.
- [7] Ren W L, Ouyang F F, Ding B, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J],2017,724:565-574.
- [8] Khan A, Huang Y, Dong Z, et al. *Corrosion Science*[J],2019,150: 91-99.
- [9] Zheng Z B, Wang S, Long J, et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108-359.
- [10] Ren Lei(任雷), Fu Guangyan(付广艳), Liu Enze(刘恩泽), 等. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J],2023,52(11):3857-3866.
- [11] Li Meishuan(李美栓). *High temperature corrosion of metal(金属的高温腐蚀)*[M].Beijing:Metallurgical Industry Press,2001.
- [12] Khalil R, Sheng N C, Sang N C, et al. *Vacuum*[J],2021,191:110-382.
- [13] Liu L, Fan D Y, Guo H B, et al. *Materials Letters*[J], 2023,342:134-305.
- [14] Yu S Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 904:164-071.
- [15] Huang Qian Yao(黄乾尧), Li Hankang(李汉康). *Superalloy(高温合金)*[M].Beijing:Metallurgical Industry Press, 2000.
- [16] Zhang Yawei(张亚玮), Shen Yu(沈宇), Ju Quan(鞠泉) 等. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J],2023,52(09):3221-3229.
- [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): 335-364.
- [19] Abe F, Araki H, Yoshida H, et al. *Oxidation of Metals*[J], 1987, 27(1): 21-36.
- [20] Park S J, Seo S M, Yoo Y S, et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 90: 305-312.
- [21] Duan S C, Shi X, Mao M T, et al. *Scientific Reports*[J], 2018, 8(01): 14.
- [22] Rapp R A. *Material Science & Engineering*[J], 1987, 87(0): 319-327.
- [23] Pint B A. *Oxidation of Metals*[J], 1996, 45(1):1-37.
- [24] Bennett I J, Kranenburg J M, Sloof W G. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 88(8):2209-2216.
- [25] Deng W F, Zhou T T, Luo H L, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(9) : 1549-1554.
- [26] Liu S L, Yan S, Chen M, et al. *Corrosion Science*[J],2022, 202:110-309.
- [27] Xiao J H, Wang D, Jiang X W, et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J],2021,28:1957-1965.
- [28] Cao X Z, He J, Chen H, et al. *Corrosion Science*[J],2020,167:108-481.
- [29] Seltzer M S, Wilcox B A. *Metallurgical Transactions*[J], 1972,3(9):2357-2362.
- [30] Moya E G, Moya F, Sami A, et al. *Philosophical Magazine A*[J], 1995, 72(4): 861-870.
- [31] Teng J W, Gong X J, Yang B B, et al. *Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110141.

Effect of Hf Microalloying on the 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}

(¹School 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)

(³Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Evaluation, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: As the thrust-to-weight ratio of the aero-engine increases, the turbine inlet temperature increases significantly, leading to a significant increase in the service temperature of other key hot-end components. In the process of service, nickel-based superalloys need to withstand the combined effect of high temperature, stress and environment, and the alloy surface will inevitably occur high temperature oxidation. High temperature oxidation often preferentially penetrates along grain boundaries, resulting in micro-voids and micro-cracks at grain boundaries, which seriously affects the properties of the alloy. Therefore, it is necessary to explore ways to improve the oxidation resistance of alloys at high temperatures. In this work, the effect of Hf on oxidation behavior of K4800 nickel-based superalloy was studied. The results show that the oxidation weight gain of K4800 and K4800+0.25Hf alloys increases with the extension of exposure time during static oxidation at 800°C and 850°C, and the oxidation kinetics curves follow the parabola rule. However, the initial static oxidation rate of K4800+0.25Hf alloy (0.0265 g/m² h at 800 °C for 20 h and 0.0617 g/m² h at 850 °C for 20h) is lower than that of K4800 alloy (0.041 g/m² h at 800 °C and 0.0669 g/m² h at 850 °C). The oxide layer of the two experimental alloys comprises an outer oxide layer and an inner oxide layer. The outer oxide layer primarily consists of dense Cr₂O₃, while the inner oxide layer mainly contains dendritic Al₂O₃. However, with the Hf content increasing from 0 wt.% to 0.25 wt.%, the thickness of the Cr₂O₃ outer 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 and HfO₂ at the grain boundary contributes to reducing the outward diffusion rate of Cr³⁺ and delaying the thickening of the Cr₂O₃ oxide layer. Consequently, the addition of Hf enhances the oxidation resistance of the K4800 alloy.

Keywords: 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

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程

稀有金属材料与工程