文章编号: 1004-0609(2014)11-2769-08

# 稀土元素 Y 和 Ce 对定向凝固镍基 高温合金高温氧化行为的影响

肖 旋<sup>1</sup>,徐 乐<sup>1,2</sup>,秦学智<sup>2</sup>,侯介山<sup>2</sup>,王常帅<sup>2</sup>,郭建亭<sup>2</sup>,周兰章<sup>2</sup>

(1. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159;
 2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要:用热重法研究稀土元素 Y 和 Ce 对定向凝固镍基高温合金 DZ444 高温氧化行为的影响,用 X 射线衍射 仪和扫描电镜等观察和分析氧化膜组成和形貌。结果表明:合金在 700、850 和 950 ℃下的恒温氧化动力学均符 合抛物线规律,稀土元素的添加对其无影响;然而,添加稀土元素使其氧化激活能由 257.6 kJ/mol 降低至 246.8 kJ/mol; DZ444 合金氧化膜分为 3 层:外层为疏松的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>和(Cr<sub>0.88</sub>Ti<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合物;中间层为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 内氧化物层为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。稀土元素未改变合金氧化膜的组成。稀土元素极易偏聚在合金表面,促进保护性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜 的形成,从而阻止合金的进一步氧化,并能有效抑制合金的内氧化。 关键词:高温合金;稀土元素;高温氧化;定向凝固 中图分类号: TG141 文献标志码: A

# Effect of elements Y and Ce on high temperature oxidation behavior of directionally-solidified Ni-based superalloy

XIAO Xuan<sup>1</sup>, XU Le<sup>1,2</sup>, QIN Xue-zhi<sup>2</sup>, HOU Jie-shan<sup>2</sup>, WANG Chang-shuai<sup>2</sup>, GUO Jian-ting<sup>2</sup>, ZHOU Lan-zhang<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;
 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The effect of rare earth elements Y and Ce on the oxidation behavior of Ni-based superalloy DZ444 at elevated temperatures was studied by TGA method. The composition and morphology of the oxide films of DZ444 alloy were measured by XRD and SEM. The results indicate that rare earth elements has no effect on the oxidation kinetics, which obey parabolic law at 700, 850 and 950 °C. However, the values of activation energy decrease from 257.6 kJ/mol to 246.8 kJ/mol when Y and Ce elements are added to the alloy. The oxide films of DZ444 alloy consist of three layers, loose upper layer consists of TiO<sub>2</sub>,  $Cr_2O_3$  and  $(Cr_{0.88}Ti_{0.12})_2O_3$ , compact intermediate layer is mainly  $Cr_2O_3$ , and discrete internal oxides are  $Al_2O_3$ . The composition of oxide films is not changed by rare earth elements, which can easily segregate on the surface of the alloy and accelerate the formation of protective oxidation film to prevent further oxidation. Therefore, it can be concluded that the addition of rare earth elements Y and Ce can effectively inhibit the development of internal oxidation.

Key words: superalloy; rare element; high temperature oxidation; directional solidification

工程应用中,高温下使用的金属材料最基本的要 求是合金要具有优异的高温力学性能及足够好的抗高 温腐蚀性能<sup>[1]</sup>。国内外许多学者的研究表明,高温合 金的抗氧化性能依赖于其表面形成的一层生长缓慢又 能保持完整的氧化膜<sup>[2]</sup>。通常情况下,高温合金中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>是3种致密的氧化膜,生长相 当缓慢,具有较好的高温热力学稳定性。DZ444 是一 种新型定向凝固抗热腐蚀高温合金,主要用于制作工

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172101, 51001101)

收稿日期: 2014-01-06; 修订日期: 2014-07-20

通信作者: 肖 旋,副教授,博士; 电话: 024-24681920, 13998179063; E-mail: xiaoxuan1029@163.com

业燃气轮机热端部件涡轮叶片和导向叶片<sup>[3]</sup>。与航空 发动机相比,工业用燃气轮机工作环境更为苛刻,工 作时间也更长,要求合金叶片不仅具有良好的高温力 学性能,还应具有优异的抗高温氧化和热腐蚀性能<sup>[4]</sup>。 郭建亭<sup>[3]</sup>研究认为,稀土元素可作为活性元素改善合 金的抗氧化性能,提高表面稳定性。而且稀土元素的 加入可促使 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成, 使合金氧化动力学的抛物线 速率常数下降 1~2 个数量级、降低 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的临界 Cr 或 Al 含量,并起到改善 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的抗剥落性能等作用<sup>[3,5-9]</sup>。本文作者利用恒 温氧化实验、扫描电子显微镜、能谱仪、X 射线衍射 仪等分析方法和手段研究了添加适量稀土元素 Y 和 Ce 对 DZ444 合金 700、850 和 950 ℃恒温氧化动力 学规律以及氧化膜的组成、形貌及形成机理的影响, 从而为稀土元素 Y 和 Ce 在高温合金中的添加原则 提供实验依据和理论基础。

### 1 实验

待试验样品尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm,表面 光洁。DZ444 原合金的化学成分为(质量分数,%): 0.11 C, 14.96 Cr, 10.50 Co, 5.29 W, 1.99 Mo, 2.85 Al, 4.55 Ti, 0.37 Ta, 0.43 Hf, 0.008 B,余量 Ni,可表示 为 DZ444B。为探索稀土元素对氧化性能的影响,向 合金中添加 0.01% Y 和 0.02% Ce,得到新合金 DZ444C。

恒温氧化实验依据 HB5258-83 标准进行。试样 置于预烧至质量恒定的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中,与坩埚壁保持 点(线)接触。氧化试验在箱式电炉内进行,其控温精 度为±2 ℃,试验温度分别是 700、850 和 950 ℃; 时间设定为1,3,5,10,25,50,75 和 100 h。实验 结束,当坩埚和试样刚出炉时,立即给坩埚加盖,避 免氧化物崩落到坩埚外。在 DT-100 光电分析天平进 行称量,其感量为 0.1 mg,实验值为 3 个试样的平 均值。采用静态增重法测定合金的氧化动力学曲线, 用 XRD 和 SEM 等观察和分析氧化膜的组成和形貌。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 氧化动力学

DZ444 合金在 700、850 及 950 ℃下静态空气中 的氧化动力学曲线见图 1。从氧化曲线可以看出, DZ444B 和 DZ444C 合金具有相似的氧化过程。随着 氧化温度的升高,两种合金的氧化速率明显增大。3 个温度下,氧化初期的氧化速率较大,而氧化10h后, 氧化速率有所降低。两合金在所有试验温度下均属于 完全抗氧化级别。从氧化增量的平方与氧化时间的关 系曲线(见图2)可以看出,两种合金的氧化符合抛物线



**图 1** DZ444B 和 DZ444C 合金在 700、850 及 950℃时的氧化曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curves of superalloy DZ444 at 700, 850 and 950  $\,^\circ\!\mathrm{C}$ 



图 2 DZ444 合金在试验温度范围内( $\Delta M$ )<sup>2</sup>-t 关系曲线 Fig. 2 Dependence of square of mass gain ( $\Delta M$ )<sup>2</sup> on oxidation time for superalloy DZ444 at test temperature: (a) DZ444B; (b) DZ444C

表 1 不同温度下合金的抛物线速率常数值 k<sub>p</sub> 和氧化激活 能值 O<sub>n</sub>

**Table 1** Parabolic reaction rate constants  $k_p$  at different temperatures and oxidation active energy  $Q_p$  of superalloy DZ444

Alloy	Temperature/°C	$k_{\rm p}/({\rm mg}^2 \cdot {\rm cm}^{-4} \cdot {\rm h}^{-1})$	$Q_{\rm p}/({\rm kJ}\cdot{\rm mol}^{-1})$
DZ444B	700	$0.89 \times 10^{-5}$	
	850	$2.10 \times 10^{-4}$	257.6
	950	$7.61 \times 10^{-3}$	
	700	$1.09 \times 10^{-5}$	
DZ444C	850	$2.09 \times 10^{-4}$	246.8
	950	$7.11 \times 10^{-3}$	

规律。研究表明<sup>[10]</sup>,对于镍基高温合金,氧化机制会 从初期的表面反应控制转化为扩散控制。DZ444 合金 在 950 °C下的( $\Delta M$ )<sup>2</sup>-t 关系曲线在 5 h 处发生轻度转 折,说明此时可能发生了氧化机制的转变。然而,由 于 700 °C及 850 °C下的合金氧化增量很小,无法观测 出( $\Delta M$ )<sup>2</sup>-t 曲线是否存在转折。

用回归分析求出不同温度的抛物线速率常数  $k_{p}$ (见表 1)。根据 Arrhenius 方程式<sup>[2]</sup>

 $k_{\rm p} = A \exp[-Q/(RT)] \tag{1}$ 

式中: $k_p$ 为氧化速率常数, $mg^2/(cm^4\cdot h)$ ; A为常数; Q为氧化激活能,kJ/mol; R为摩尔气体常数; T为氧化温度, K。对  $ln k_p$ 和 1/T 作图,其结果见图 3。

由图 3 可知,氧化激活能 *Q*<sub>pB</sub>和 *Q*<sub>pC</sub>分别为 257.6 和 246.8 kJ/mol。其值与 Cr<sup>3+</sup>在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中扩散激活能 259 kJ/mol 相近,因而可以推断,在实验温度范围内, 合金的氧化控制步骤为 Cr<sup>3+</sup>在以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的氧化膜 中的扩散<sup>[11]</sup>。稀土元素的加入降低了合金的氧化激活 能,使 DZ444C 合金表面连续保护性氧化膜的形成更 加迅速。因此,950 ℃氧化初期,DZ444C 合金的氧 化增量略高于 DZ444B 合金的。然而,当合金表面形 成连续的选择性氧化膜后,合金的进一步氧化受到抑 制,因此,氧化 5 h 之后,DZ444C 的氧化增量小于 DZ444B 的。

#### 2.2 氧化膜的组成

利用 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪对氧化试 样的氧化膜进行 X 射线衍射分析。两合金在 700 和 850 ℃下氧化 100 h 后表面氧化产物的 XRD 分析结果 列于表 2。在 950 ℃下经不同时间氧化后表面氧化产 物 XRD 分析结果列于表 3。从表 2 和 3 可以看出,经 过 100 h 的氧化后,除了 950 ℃下 DZ444B 合金氧化 层中含有极微量的 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 外,其他温度下两合金外 层氧化物组成相同,均为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>和 (Cr<sub>0.88</sub>Ti<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。陈武<sup>[12]</sup>指出,高温下 NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 TiO<sub>2</sub>可以反应得到氧化物(Cr<sub>0.88</sub>Ti<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。此外,在 GH4720Li 的高温氧化性能研究中也发现了此种氧化 物<sup>[13]</sup>。950 ℃下,氧化初期在氧化膜中检测到少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>存在,而随着氧化的不断进行,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射 峰消失。这是由于随着外氧化膜厚度的不断增加,X 射线已无法触及内氧化层中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。另外,NiO 存 在"吸氧效应"<sup>[14]</sup>,可与合金中的 Cr 发生反应:



图 3 DZ444 合金 ln kp-1/T 曲线

**Fig. 3** ln  $k_p$ -1/*T* curves of superalloy DZ444: (a) DZ444B; (b) DZ444C

**表 2** DZ444 合金 700 和 850 ℃下氧化 100 h 后表面的氧化 相

Table 2Phase constitution of on surface of oxidized DZ444superalloy at 700 and 850  $^{\circ}$ C for 100 h

Alloy	Oxidized	Phase constitution	
	temperature/°C		
D7444P	700	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , (Cr <sub>0.88</sub> Ti <sub>0.12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
DZ444D	850	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , (Cr <sub>0.88</sub> Ti <sub>0.12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
DZ444C	700	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , (Cr <sub>0.88</sub> Ti <sub>0.12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	850	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , (Cr <sub>0.88</sub> Ti <sub>0.12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

(2)

NiO+Cr(合金中)→Ni(合金)+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2.3 氧化膜表面形貌

图 4 所示为 950 ℃下经不同时间氧化后 DZ444B 及 DZ444C 合金氧化膜的表面形貌。由图 4 可以看

物,一般试验中检测不到 NiO 的存在。

表3 DZ444 合金在 950 ℃氧化不同时间后表面的氧化相

所以, NiO 在合金的氧化过程中只是一种中间产

Table 3 Phase constitution on surface of oxidized DZ444 superalloy at 950 °C for different times

Oxidized time/h —	Phase Constitution		
	DZ444B	DZ444C	
1	$Cr_2O_3(w), TiO_2(w), Al_2O_3(w), (Cr_{0.88}Ti_{0.12})_2O_3(vw)$	$Cr_2O_3(w), TiO_2(w), Al_2O_3(w), (Cr_{0.88}Ti_{0.12})_2O_3(vw)$	
5	$Cr_2O_3(m), TiO_2(m), Al_2O_3(vw), (Cr_{0.88}Ti_{0.12})_2O_3(w)$	$Cr_2O_3(m), TiO_2(m), Al_2O_3(vw), (Cr_{0.88}Ti_{0.12})_2O_3(w)$	
25	$Cr_2O_3(s), TiO_2(s), (Cr_{0.88}Ti_{0.12})_2O_3(m)$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s),TiO <sub>2</sub> (s),(Cr <sub>0.88</sub> Ti <sub>0.12</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m)	
100	$Cr_2O_3(vs), TiO_2(vs), NiCr_2O_4(vw), (Cr_{0.88}Ti_{0.12})_2O_3(s)$	$Cr_2O_3(vs), TiO_2(vs), (Cr_{0.88}Ti_{0.12})_2O_3(s)$	

vw: very weak; w: weak; m: middle; s: strong; vs: very strong.





**Fig. 4** Surface morphologies of superalloy DZ444 oxidized at 950  $^{\circ}$ C for different times: (a), (c), (e), (g) DZ444B; (b), (d), (f), (h) DZ444C; (a), (b) 1 h; (c), (d) 5 h; (e), (f) 25 h; (g), (h) 100 h

出,两合金的氧化过程基本相似,均包含氧化膜的形成、连接、增厚,氧化物颗粒的团聚并在氧化膜表面 析出块状氧化物等过程。

氧化进行1h后,两合金表面氧化膜已基本形成。 与 DZ444C 合金相比, DZ444B 合金表面氧化膜较 薄,且存在较大的孔隙。DZ444C 合金表面的 TiO2 颗粒尺寸 (约 400 nm) 明显大于 DZ444B 合金表面 的 TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸 (约 200 nm), 且 DZ444C 合金氧化 物颗粒团聚明显。这说明稀土元素的加入加快了合金 氧化膜的形成。氧化5h后,DZ444B合金表面均匀 分布着大量 TiO2 颗粒(见图 4(c)), 而 DZ444C 合金 表面氧化团聚物明显长大,团聚物之间存在较宽的缝 隙(见图 4(d))。两种合金 TiO2 颗粒尺寸相同,为 1~2 μm。 DZ444B 氧化膜中部分 TiO<sub>2</sub> 颗粒发生团聚, 与 DZ444C 合金相同,团聚物除了颗粒状的氧化物以 外,还含有起粘合剂作用的连接物。这些连接物存在 于 TiO<sub>2</sub> 颗粒之间,促使 TiO<sub>2</sub> 颗粒的团聚。能谱分 析显示颗粒状氧化物中含有较高的 Ti, 而连接物中 Cr 含量较高,综合 XRD 分析结果可以确定颗粒状 氧化物为 TiO<sub>2</sub>, 而连接物为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 (Cr<sub>0.88</sub>Ti<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (见表 4)。氧化 25 h 后, DZ444B 合金表面氧化物团 聚明显(见图 4(e)), 其形貌与 DZ444C 合金氧化 5 h 时的形貌(见图 4(c))类似。然而, DZ444C 合金氧化团 聚物已开始分解为独立分布的块状 TiO<sub>2</sub> 氧化物(见 图 4(f))。氧化进行 100 h 后,两合金表面都已析出大 量离散分布的块状 TiO2 颗粒(见图 4(g)和(h)),并形成 覆盖层。DZ444B 合金的表面 TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸 (约 4 μm) 明显大于 DZ444C 合金的表面 TiO2 颗粒尺寸(约 3 µm).

DZ444C 合金氧化膜形成较快与稀土元素在合金 表面的偏聚有关<sup>[12]</sup>。表 5 所列为一种 Ni-Cr-Al 合金 表面存在和不存在氧吸附时合金表面的偏聚能。可见, 无论合金表面是否有氧吸附,稀土元素 Y 都比 Cr、 Al 更容易向表面偏聚。氧原子在 NiM(111) 表面的吸 附能列于表 6。吸附能越高,氧在表面的吸附越稳定。 虽然 Y 的吸附能略低于 Cr 的,但是 Y 优先偏聚于 合金表面与氧反应生成 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可作为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成的核心,从而促进氧化膜的形成<sup>[15]</sup>。这 也是 DZ444C 合金氧化激活能较 DZ444B 低的原因。 **表 4** DZ444 合金经 950 ℃氧化 5 h 后氧化物的能谱分析结果

Table 4EDXS results of oxidation on superalloy DZ444 at900  $^{\circ}$ C for 5 h

Flament	Mass fraction/%		
Element	Connector	Particle	
0	30.98	36.87	
Cr	55.40	18.56	
Ti	10.82	42.89	
Al	0.72	0.29	
Ni	2.08	1.39	
Total	100	100	

**表 5** Ni-Cr-Al 合金表面存在和不存在氧吸附时合金表面的 偏聚能

Table 5Energy of element segregation on surface ofNi-Cr-Al alloy with and without oxygen

Element	Segregation energy/eV		
	Without oxygen	With oxygen	
Al	0.099	-0.063	
Cr	0.621	-0.393	
Y	-1.905	-2.291	

#### 2.4 氧化膜截面形貌

图 5 所示为不同温度下两合金经 100 h 氧化后的 氧化膜截面形貌及能谱面分析结果。

由图 5 可见,随着氧化温度的增加,氧化膜厚度 随之增大,内氧化加剧。能谱分析表明:外层主要是 TiO<sub>2</sub> 及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合层,较为疏松;中间层是比较致 密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层,对合金起到保护作用;内层由"树根" 状的内氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及少量的 TiN 组成。"树根"状内 氧化物的存在增加了氧化膜与基体的结合力。内氧化 物及氮化物形成可能的解释为,由于外层的 Ti-Cr 混 合层较为疏松,而中间的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层又有一些孔洞存 在,给氧及氮的内扩散造成通道,氧、氮渗入基体首 先与标准生成自由能更负的金属反应<sup>[9]</sup>。950 ℃下, DZ444B 合金的内氧化层明显厚于 DZ444C 合金的, 且含有更多的 TiN 颗粒,这说明 DZ444C 合金的氧化

表6 氧原子在 NiM(111)表面的吸附能

$M/(kJ \cdot mol^{-1})$	Ni	Cr	Al	Y
$E_{\rm ads}/({\rm kJ}\cdot{\rm mol}^{-1})$	273.603	369.604	292.803	325.443



图 5 不同温度下 DZ444 合金经 100 h 氧化后的氧化膜截面形貌及 EDS 面分析

**Fig. 5** Section morphologies of oxidation film and EDS element mapping results of superalloys DZ444 oxidized at different temperatures for 100 h: (a), (c), (e) DZ444B; (b), (d), (f) DZ444C; (a), (b) 700  $^{\circ}$ C; (c), (d) 850  $^{\circ}$ C; (e), (f) 950  $^{\circ}$ C

膜较为致密能,更好地阻止氧和氮向合金内部扩散。 在 700、850 和 950 ℃下氧化 100 h 后,DZ444B 合金 的氧化膜平均厚度分别为小于 1、8.89 和 27.14 μm, 而 DZ444C 合金的分别为 3.13、8.77 和 21.23 μm。

上述结果表明,稀土元素 Y 和 Ce 的加入可以 减小氧化膜厚,并有效阻止内氧化的发生,从而改善 了合金的抗氧化性能。

#### 2.5 氧化膜附近组织变化

图 6 所示为 950 ℃下氧化 100 h 后 DZ444 合金氧 化膜的截面及附近组织形貌。

很显然,在氧化膜下方的基体组织中出现了两个 特殊区域,即 y'分解区和过渡分解区。在分解区中已 无 y'相存在,而在过渡分解区中存在大量发生形态变 化的 γ'相。DZ444B 合金的 γ'分解区宽度约为 20 μm, 明显大于 DZ444C 合金的(约 12 μm)。另外,在 γ'分 解区存在很多白亮的颗粒,能谱分析结果表明其为 TiN 颗粒。同样地,DZ444B 合金的过渡分解区宽度 (7 μm) 大于 DZ444C 合金的过渡分解区宽度 (4 μm)。过渡区形貌显示(见图 6(c)和(d)),合金内部靠近 过渡区一侧的 γ'形态已由热处理态下的立方体变为球 形并存在多个 γ'相互连接的现象。过渡分解区 γ'成长 条状,其靠近氧化膜一侧(外侧)的边缘已开始回熔而 靠近合金内部一侧(内侧)保存完好。这说明分解区及 过渡区的形成均是为氧化膜的形成提供合金元素,即 部分氧化膜形成元素如 Ti、Al 源于 γ'相的分解。

可见,稀土元素 Y 和 Ce 的加入可以缩小 y'相 分解区及过渡分解区的宽度。



图 6 950 ℃氧化 100 h 后 DZ444 合金氧化膜截面及附近组织形貌

**Fig. 6** Microstructures of oxided films section and near oxidation film of DZ444 superalloy at 950 °C for 100 h: (a), (c) DZ444B; (b), (d) DZ444C

## 3 结论

1) DZ444B 及 DZ444C 合金在 700~950 ℃下均属 于完全抗氧化级别。

2) DZ444B 及 DZ444C 合金在 700~950 ℃的氧化 动力学规律符合抛物线规律,其高温氧化过程主要受 Cr<sup>3+</sup>离子在以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的氧化膜中的扩散控制。稀土 元素极易偏聚于合金表面,促进保护性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形 成从而阻止合金的进一步氧化并能有效抑制合金的内 氧化。

3) DZ444B 及 DZ444C 合金的氧化膜由 3 个区域 组成:外层主要为疏松的 TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和(Cr<sub>0.88</sub>Ti<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合层;中间层是比较致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层;内层由"树 根"状的内氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及少量的 TiN 组成。稀土元素 的加入可减小 950 ℃下氧化膜的厚度,提高合金的氧 化性能。

 4)氧化膜下方存在 γ'分解区,稀土元素的加入可 以降低分解区的宽度。γ'的分解及基体中元素不断向 合金表扩散维持着合金的持续氧化。

#### REFERENCES

[1] BERTHOD P. Kinetics of high temperature oxidation and

chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy[J]. Oxidation of Metals, 2005, 64(3/4): 235–252.

[2] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 5-150.

LI Mei-shuan. High temperature corrosion of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 5–150.

 [3] 郭建亭. 高温合金材料学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 317-319.

GUO Jian-ting. Materials science and engineering for superalloys (III)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 317–319.

- [4] SIMS C T, HAGEL W C. In superalloys II[M]. New York: John Wiley and Sons, 1987: 187–189.
- [5] SHENG Li-yuan, YANG Fang, XI Ting-fei, LAI Chen, YE Heng-qiang. Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(6): 1468–1473.
- [6] SHENG Li-yuan, WANG Li-jun, XI Ting-fei, ZHENG Yu-feng, YE Heng-qiang. Microstructure, precipitates and compressive properties of various holmium doped NiAl/Cr (Mo, Hf) eutectic alloys[J]. Materials & Design, 2011, 32(10): 4810–4817.

[7] 郭建亭, 袁 超, 侯介山. 稀土元素在 NiAl 合金中的作用[J]. 金属学报, 2008, 44(5): 513-520.
GUO Jian-ting, YUAN Chao, HOU Jie-shan. Effects of rare earth elements on NiAl-based alloys[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2008, 44(5): 513-520.

[8] BERANGER G, ARMANET F, LAMBERTIN M. Active elements in oxidation and their properties[C]//LANG E. The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys. Berlin: Elsevier Applied Science, 1989: 33–51.

- [9] 梁 艳, 龙媛媛, 付广艳. 稀土元素对合金抗高温氧化和耐腐蚀性能的影响[J]. 四川化工, 2004, 3: 37-41. LIANG Yan, LONG Yuan-yuan, FU Guang-yan. Influence of rare earth elements on high temperature oxidation and corrosion resistance of alloys[J]. Sichuan Chemical Industry, 2004, 3: 37-41.
- [10] 李 云, 袁 超, 郭建亭, 杨洪才. 铸造镍基高温合金 K35 的
   氧化动力学[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2003, 24(1):
   75-77.

LI Yun, YUAN Chao, GUO Jian-ting, YANG Hong-cai. The oxidation kinetics of cast Ni-base superalloy K35[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2003, 24(1): 75–77.

[11] 李 云,尚海波,郭建亭,袁 超,杨洪才. 铸造镍基高温合金 K35 的高温氧化行为[J]. 金属学报, 2003, 39(7): 749-754.
LI Yun, SHANG Hai-bo, GUO Jian-ting, YUAN Chao, YANG Hong-cai. Isothermal oxidation behavior of a cast Ni-base superalloy K35[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2003, 39(7): 749-754.

- [12] 陈 武. 高温高发射率红外辐射涂层的制备与研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008: 39-40.
  CHEN Wu. Preparation and study of infrared radiation coating with high emissivity at high temperature[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008: 39-40.
- [13] 王民庆,曲敬龙,殷铁志,盛俊英,邓 群,吕旭东. GH4720Li 合金高温氧化行为研究[J]. 钢铁研究学报. 2010, 22(9): 33-37.
  WANG Min-qing, QU Jing-long, YIN Tie-zhi, SHENG Jun-ying, DENG Qun, LÜ Xu-dong. Study on oxidation behavior of alloy GH4720Li at high temperatures[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2010, 22(9): 33-37.
- [14] HUSSAIN N, SHAHID K A, KHAN I H., RAHAMAN S. Oxidation of high-temperature alloys (superalloys) at elevated temperatures in air: II[J]. Oxid Met, 1995, 43(3/4): 363–378.
- [15] 梁 婷. Ni-Cr-Al 合金高温氧化及影响机理研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2011: 21-22.
   LIANG Ting. Studies on high-temperature oxidation and its influence mechanism of Ni-Cr-Al alloy[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2011: 21-22.

(编辑 龙怀中)