

介质对 GH3625 合金高温腐蚀中氧化膜的影响机制

马元俊^{1,2}, 丁雨田^{1,2}, 刘建军^{1,2}, 高钰璧^{1,2}, 陈建军^{1,2}, 王兴茂^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用 XRD、SEM、EDS、增重法测量和热力学计算等手段研究了铸态 GH3625 合金在 900 °C 下不同腐蚀介质中 (Air、75%Na₂SO₄+25%NaCl 和 2%SO₂+H₂O+Air) 腐蚀 120 h 后的高温腐蚀行为, 探讨了不同腐蚀介质下氧化膜的形成及破坏机制。研究表明, GH3625 合金在不同介质中腐蚀后, 从合金最表层到合金内部结构均可分为疏松氧化层、致密氧化层、贫 Cr 区和合金基体, 其中氧化层主要由 NiO、Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 组成。同时, 合金在熔盐和高温酸性气氛中腐蚀后的贫 Cr 区深度 (约 14 和 11 μm) 均大于在空气中氧化后贫 Cr 区深度 (约 8 μm), 腐蚀介质对合金表层氧化膜的破坏程度从大到小依次为熔盐介质、高温酸性气氛介质和空气介质。合金的腐蚀主要是不同介质下合金表层氧化膜的形成与溶解的相互竞争, 当 GH3625 合金在熔盐介质中腐蚀时, 腐蚀机制主要是氧化膜与 Cl⁻ 反应生成气相 Cl₂ 和与 Na₂O 反应生成铬酸盐 Na₂CrO₄; 而当 GH3625 合金在酸性气氛介质中腐蚀时, 腐蚀机制主要是 Cr、Ni 元素与 SO₂、O₂ 的连续硫化 and 氧化反应。

关键词: GH3625 合金; 高温腐蚀; 腐蚀介质; 氧化膜; 腐蚀机制

中图分类号: TG172; TG132.3⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1713-11

GH3625 是一种以 Mo、Nb 为主要强化元素的固溶强化型 Ni-Cr 基合金, 在中高温(600~900 °C)环境中服役时具有较高的力学性能和良好的抗腐蚀及抗氧化性能, 因而可作为高温部件的候选材料, 如石油化工管道、锅炉、烟气轮机以及高温阀头^[1-4]。以上高温部件在服役时易受温度和介质(SO₂、H₂S、H₂O、Na₂SO₄ 和 NaCl 等)的影响^[5-9], 发生高温腐蚀, 造成合金提前失效。据报道, 这些工厂运行成本的 5%~10% 是由高温腐蚀故障和相关的维护成本造成的^[10,11]。面对上述问题, 研究发现^[12,13], Ni 和 Cr 元素可以形成致密的保护性氧化膜来改变材料的抗腐蚀性能, 即金属表面形成的氧化膜的性质对材料在腐蚀环境中的行为起着重要的作用。其中, 高 Cr 合金(Cr 质量分数至少在 10%~24%)可以在表面形成致密的 Cr₂O₃ 氧化膜来减少这种腐蚀损伤^[14-17]。然而, 在高温下长时间暴露在不同介质中会导致这些氧化膜产生不同程度的破裂或溶解, 进而使得腐蚀加速进行, 造成设备故障或危险。因此, 研究不同介质对 GH3625 合金高温腐蚀中氧化膜的影响机制具有重要的实际意义。

近年来, 关于合金在高温下腐蚀行为的研究越来越多。热腐蚀是高温下最普遍的腐蚀方式之一, 特别是在

合金表面覆盖一层沉积盐混合物的情况下。Mudgal 等^[18]认为生物质燃烧系统中最严重的腐蚀问题是由于过热器管上形成的氯化物沉积, 导致保护性 Cr₂O₃ 层在氯化物沉积中溶解, 对过热器壁面产生严重的局部点腐蚀。Zhu 等^[5-7]发现燃料油中 Na₂SO₄、KCl 和 NaCl 等熔盐的存在加速了热阻元件的氧化硫化速率, 导致材料表面剥落, 是燃气轮机常见的失效模式之一。Zhang 等^[19]提出了 Ni-20Cr-18W 合金在 75%Na₂SO₄-25%NaCl 熔盐中的氯化物溶解/再析出机理。此外, 合金在高温下的氧化以及一些酸性气氛中的腐蚀也是影响行业发展的掣肘之一。如在硫磺回收装置中, 由于高温掺合阀负责将高温的 SO₂ 等腐蚀气体混合, 服役时阀头容易被酸性介质腐蚀导致失效^[20-22]。由此可见, 合金表面氧化膜的腐蚀失效与腐蚀介质密不可分。尽管 GH3625 合金已经广泛用于高温下不同介质(SO₂、H₂O、O₂、Na₂SO₄ 和 NaCl)环境中来保护或减少腐蚀对其它器件的腐蚀^[23-25], 但关于这些介质对 GH3625 合金氧化膜形成和破坏机制的影响尚未进行系统研究。

因此, 以铸态 GH3625 合金为研究对象, 通过 XRD、SEM、EDS、增重法测量和热力学计算等手段研究合金

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFA0700703); 国家自然科学基金 (51661019); 甘肃省科技重大专项 (145RTSA004); 兰州理工大学红柳一流学科建设计划

作者简介: 马元俊, 男, 1993 年生, 博士生, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: m372367004@163.com

在 900 °C 下不同介质 (Air、75%Na₂SO₄+25%NaCl 和 2%SO₂+H₂O+Air) 中腐蚀产物的变化, 探讨不同介质下氧化膜的形成及破坏机制, 为 GH3625 合金在不同介质中的实际应用提供一定的理论支撑。

1 实验

实验所用材料为铸态 GH3625 合金, 由北京钢研高纳科技股份有限公司提供, 通过双联工艺 (VIM+ ESR) 熔炼, 主要化学成分见表 1。实验前, 通过线切割技术将 GH3625 合金切割成 $\Phi 14\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 圆柱形试样, 经打磨抛光后用丙酮和乙醇超声清洗 5 min, 干燥后称重并编号储存。

由于 GH3625 合金在 600~900 °C 下具有较好的抗腐蚀性, 且在 900~1000 °C 下多发生的是 I 型热腐蚀, 故选定腐蚀温度和时间分别为 900 °C 和 120 h。同时, 因为主要研究腐蚀介质对合金氧化膜形成和破坏机制的影响, 所以实验主要分为高温氧化 (T1)、熔盐热

腐蚀 (T2) 和高温酸性气氛腐蚀 (T3), 具体实验参数与介质成分如表 2 所示。

热腐蚀时, 按 3:1 的质量比配置 15 g 的 Na₂SO₄ 与 5 g 的 NaCl 混合盐, Na₂SO₄ 和 NaCl 盐的纯度均不低于 99.0%, 之后在混合盐中加少量蒸馏水至糊状, 将称重后的试样放入混合盐中, 再将放有试样和混合盐的坩埚放入电热鼓风干燥箱 (101-1A 型) 中, 在 100 °C 下烘干 30 min。干燥后, 将装有混合盐和试样的坩埚放入以 5 °C/min 的加热速率加热到 900 °C 的箱式电阻炉 (SX-G18123 型) 中, 进行 120 h 恒温热腐蚀实验, 每组 3 个平行样品, 如图 1a 所示。实验结束后, 取出坩埚, 空冷至室温, 然后在蒸馏水中煮沸 30 min, 去除附着在试样上的混合盐, 再用乙醇清洗干燥后称重。高温酸性气氛腐蚀时, 将称重后的试样放入腐蚀炉内, 腐蚀炉结构如图 1b 所示。先设定升温及保温程序, 再通入浓度为 99.9% 的 SO₂ 气体和 H₂O 气体, 确保腐蚀炉内 SO₂ 浓度为 2%, 最后打开升温开关, 开始升温, 进行恒温腐蚀实

表 1 GH3625 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of GH3625 alloy (wt%)

Cr	Nb	Co	Mo	C	Al	Ti	Fe	Si	S	Ni
21.77	3.75	0.19	8.79	0.042	0.21	0.40	3.68	0.12	0.0006	Bal.

表 2 GH3625 合金实验参数及腐蚀介质

Table 2 Experimental parameters and corrosion medium of GH3625 alloy

Exp.	T/°C	Salt content, wt%	Gas	t/h
T1	900	-	Air	120
T2	900	75Na ₂ SO ₄ +25NaCl	Air	120
T3	900	-	2%SO ₂ +H ₂ O+Air	120

验。实验温度为 900 °C, 腐蚀时间为 120 h, 升温速率为 5 °C/s。当实验结束后, 打开炉门, 按顺序取出试样, 进行称重。

采用感量为 0.1 mg 的 FA1004 型电子分析天平称取 GH3625 合金试样在不同介质中腐蚀前后的质量, 每组数据均测量 5 次后取平均值; 经线切割、磨抛机制备金相试样, 采用配置有牛津 INCA 能谱仪的型号为 JSM-6700

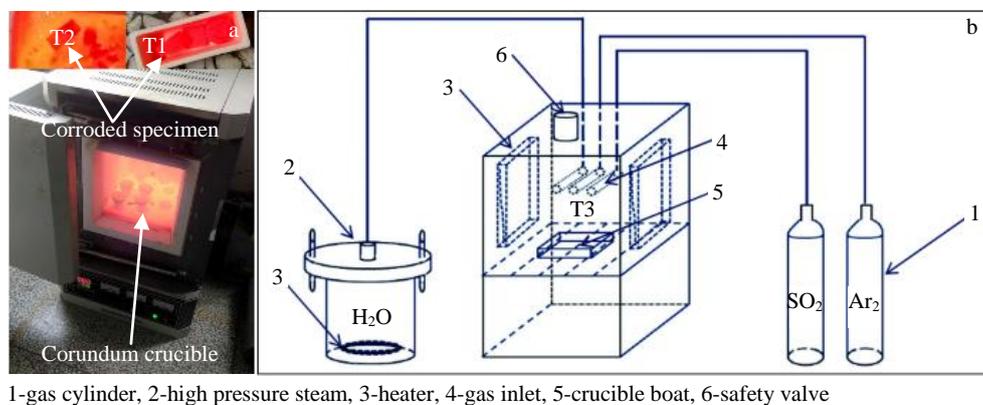


图 1 高温腐蚀设备及其结构图

Fig.1 Diagrams of equipment and its structure of high temperature corrosion: (a) box electric furnaces and (b) atmosphere corrosion furnace

场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及其附件 EDS 能谱对试样表面和截面腐蚀形貌及成分进行分析; 采用型号为 D8ADVANCE 的 X 射线衍射仪 (XRD) 对合金腐蚀产物进行物相分析 (Cu 靶, 40 kV); 并采用 HSC 5.11 软件对相应的腐蚀反应进行热力学计算。

2 结果与分析

2.1 铸态 GH3625 合金微观组织

铸态 GH3625 合金经化学腐蚀后的金相组织如图 2 所示, 组织中存在明显的偏析和铸造缺陷 (缩孔)。合金中缩孔尺寸基本在微米级以上, 呈随机分布, 如图 2a 所示。此外, 合金中部分区域存在晶界, 在晶界周围和

晶界内存在尺寸不一的颗粒状析出相, 如图 2b 和 2c 所示。经 EDS 点扫描分析 (图 2d), 发现析出相成分主要是 Mo 和 Nb 元素, 这是因为合金在凝固过程中由于 Mo (熔点: 2610 °C)、Nb (熔点: 2468 °C) 为高熔点难溶元素, 所以易被排到枝晶间残余液相中, 形成各种析出相, 残留在基体中。结合已有研究结果^[26]和 EDS 分析, 确认析出相主要为一次 MC 型碳化物。

2.2 腐蚀产物分析

图 3 为铸态 GH3625 合金在不同介质中腐蚀前后的 XRD 谱图。由图可知, 合金由 fcc 结构的 γ 相和少量的 NbC 组成; 经腐蚀后合金主要腐蚀产物为 NiCr_2O_4 、 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ 和 NiO。分析发现, GH3625 合金在 T1 和 T3

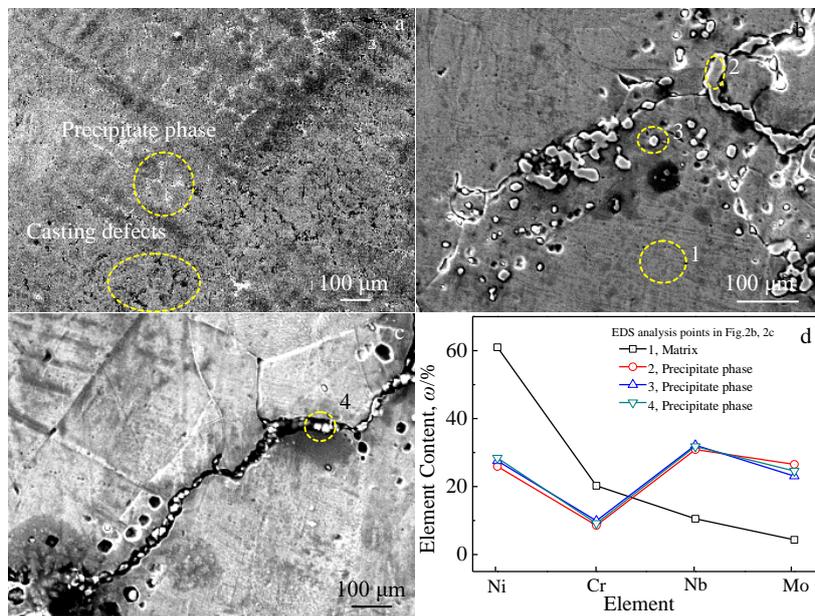


图 2 铸态 GH3625 合金微观组织及析出相 EDS 分析

Fig.2 SEM microstructures (a-c) and EDS analysis of the precipitates (d) of as-cast GH3625 alloy

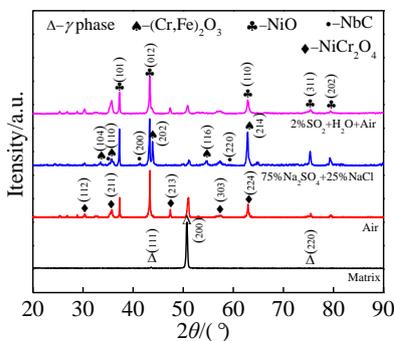


图 3 铸态 GH3625 合金在 900 °C 的不同介质中腐蚀 120 h 前后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of as-cast GH3625 alloy before and after corrosion at 900 °C for 120 h in different media

介质中腐蚀后的 XRD 谱图无明显变化, 腐蚀产物主要为四方晶系的 NiCr_2O_4 和立方晶系的 NiO, 前者的最强衍射峰为(224)面, 后者的最强衍射峰为(012)面。合金在 T2 介质中腐蚀后的 XRD 谱图与在 T3 介质中腐蚀后相比有明显变化, NiCr_2O_4 的衍射峰相对强度降低, 而 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ 相的衍射峰相对强度增强。由此可知, 随着腐蚀介质由液相 (T2) 变成气相 (T3), 合金氧化膜中 NiCr_2O_4 和 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ 相对含量也发生了明显的变化。

2.3 腐蚀形貌分析

图 4 为 GH3625 合金在 900 °C 下暴露在不同介质中 120 h 后的表面形貌及 EDS 分析。由图可知, 合金在 T1 介质中腐蚀后表面均被致密的氧化膜覆盖(图 4a-4c), 而在 T2 和 T3 介质中腐蚀后表面存在不同程度的氧化膜剥

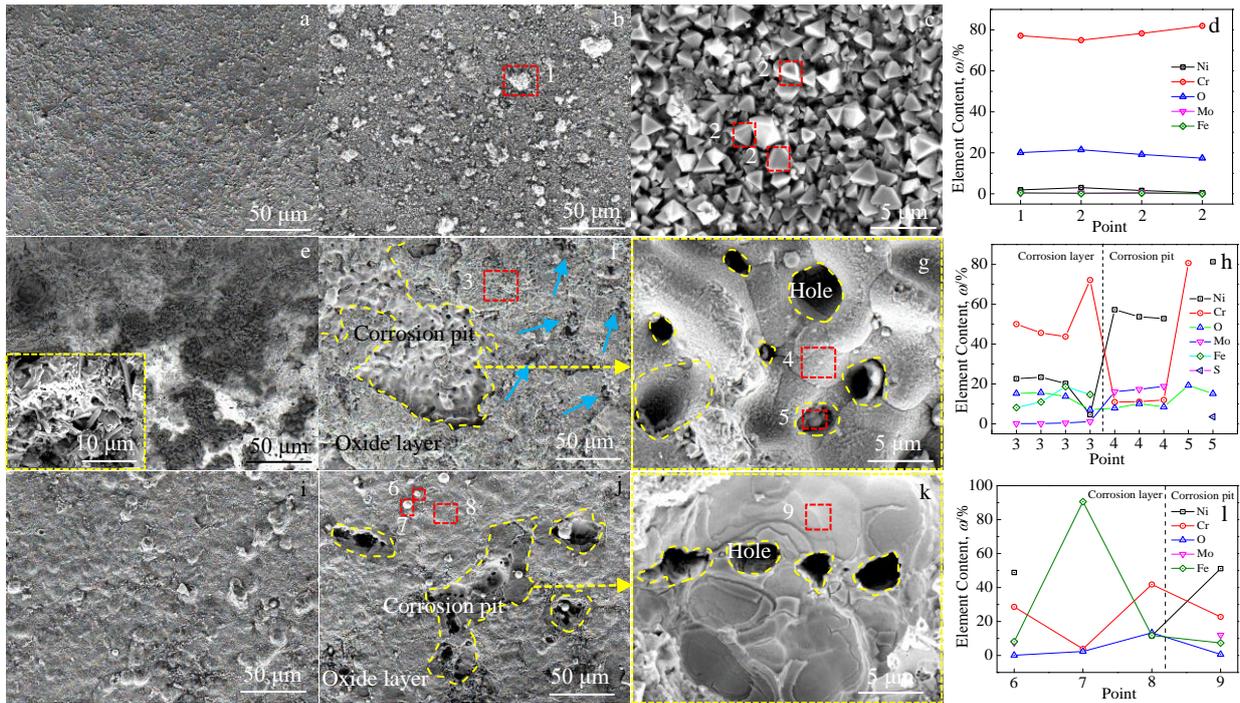


图 4 铸态 GH3625 合金在 900 °C 的不同介质中腐蚀 120 h 后的形貌及 EDS 分析

Fig.4 Surface morphologies (a~c, e~g, i~k) and EDS analysis (d, h, l) of as-cast GH3625 alloy after corrosion at 900 °C for 120 h in different media: (a~d) T1, (e~h) T2, and (i~l) T3

落、腐蚀坑和孔洞(图 4e~4g 和图 4i~4k), 这与不同介质下氧化膜的形成与破坏机制有关。当合金在 T1 介质中发生氧化后, 表层氧化膜致密且完整, 主要由尖晶石状的颗粒组成(图 4c)。结合 EDS、XRD 和已有研究结果^[27]可知, 尖晶石状颗粒主要为 NiCr_2O_4 和 Cr_2O_3 。

合金在 T2 介质中腐蚀后的表面形貌如 4e~4g 所示, 相比于合金在 T1 介质中形成的完整且致密的氧化膜, 在 T2 介质中腐蚀后合金表层氧化膜主要由颗粒状、针状和棱柱状腐蚀产物组成。分析认为^[28], GH3625 合金氧化膜中的针状腐蚀产物的形成可能与氧化膜的形成和溶解之间的竞争有关。同时, 表面氧化膜中存在明显的剥落和腐蚀坑(图 4f 黄色区域)或孔洞(图 4f 蓝色箭头所指), 且表层结构较为疏松。其中, 在合金氧化层内部近基体侧存在的孔洞(图 4g)可以作为腐蚀介质进一步腐蚀合金的通道, 加速该区域附近的腐蚀速率, 使其成为腐蚀薄弱区。结合 XRD 以及 EDS 点扫描对合金氧化膜不同区域进行分析(图 3 和图 4h), 可知表层颗粒状氧化物主要由 NiCr_2O_4 和 Cr_2O_3 组成, 而棱柱状氧化物主要由 NiO 组成。在合金表层出现针状或棱柱状 NiO 是因为在 T2 介质中 Cr_2O_3 相比于 NiO 更易溶解, 而 Cr_2O_3 的优先溶解消耗了 O_2 , 起到抑制 NiO 溶解的效果^[29-31], 导致在氧化膜表层残留针状或棱柱状 NiO 。而在腐蚀坑内近基体处(图 4g), 由于表层 Cr 元素的耗

损导致近基体处 Cr 元素含量远低于平均水平, 相对的 Mo 元素含量明显提升; 同时, 在腐蚀坑的孔洞附近或内部发现有 Cr 的氧化物和 Ni 的硫化物颗粒存在。

当合金在 T3 介质中腐蚀时, 也有明显的腐蚀坑和孔洞存在(图 4j), 不同的是 T3 介质中腐蚀坑区域明显比 T2 介质中腐蚀坑区域小, 且腐蚀坑中近基体处 Cr 和 Mo 元素含量与基体平均含量相比变化不明显。同时, 合金表面氧化膜中有球形颗粒存在, 结合 XRD 和 EDS 点扫描分析, 较小的主要是 NiCr_2O_4 , 较大的主要是 Fe_2O_3 。

综上所述, 介质对合金腐蚀后表层氧化膜的成分、形貌、致密程度及腐蚀坑大小等都有明显的影响。研究发现, 在 T2 介质中腐蚀后氧化膜破坏更严重, 呈疏松多孔状, 且存在大面积的腐蚀坑, 即 GH3625 合金表层氧化膜在 T2 介质中更易被破坏, 从而导致材料失效等问题的出现。

2.4 腐蚀增重分析

合金在高温腐蚀后的质量变化一定程度可以反映合金的抗高温腐蚀性, 一般而言, 合金腐蚀后的质量增量通过以下公式计算^[32]:

$$\Delta W = \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (1)$$

式中, ΔW 为合金腐蚀后单位面积的腐蚀增量 (mg/cm^2), m_2 为合金腐蚀后称重所得质量 (mg), m_1 为合金原始

质量 (mg), S 为合金腐蚀面积总和 (cm^2)。

图 5 为铸态 GH3625 合金在 900 °C 下的 5 种不同介质中腐蚀 120 h 后的腐蚀增量。由图可知, 不同介质中合金腐蚀后的增重有明显差异。其中, 合金在 T2 介质中腐蚀后由于形成的氧化物剥落或形成气相挥发导致质量增重减小, 故在 T2 介质中合金质量增重最小, 为 0.89 mg/cm^2 。而在 2%SO₂+Ar 介质中, 由于腐蚀过程中氧化物的剥落较少或未生成气相, 所以腐蚀后质量增量有明显增加, 约为 T2 介质中质量增量的 4 倍。T1、T2 和 2%SO₂+O₂ 3 种介质因 O₂ 含量相差不大, 且腐蚀剥落差异不大, 所以腐蚀后质量增量相近, 约为在 T2 介质中腐蚀增重的 12 倍。由此可见, 合金在腐蚀时介质直接影响合金氧化膜的形成与破坏程度, 进而影响合金腐蚀后的质量增重。

2.5 氧化膜结构与成分分析

图 6 为不同介质下 GH3625 合金腐蚀后的截面形貌。从中可以发现腐蚀介质对氧化膜的形成、致密度和厚度均有很大的影响。当合金在 T1 介质中腐蚀后, 氧化膜厚度约有 30 μm , 如图 6a 所示。其中, 靠近基体方向的氧化膜较为致密, 且与基体呈无规则交错状, 但界面整体起伏较低; 而靠近表面的氧化膜较为疏松, 能看到明显的孔隙。当合金在 T2 介质中腐蚀后, 氧化膜最厚, 约 85 μm , 是在 T1 介质中氧化后的 2.8 倍, 如图 6b 所示。合金在 T2 介质中腐蚀后的氧化膜与基体接触面较为平整, 但整体起伏较大, 说明合金不同区域的抗腐蚀性存在明显差异, 且氧化膜表层存在裂纹。当合金在 T3 介质中腐蚀后, 氧化膜最薄, 约 10 μm , 只有 T1 介质中氧化后的 1/3, 如图 6c 所示。T3 介质中腐蚀后的氧化膜与基体接触面起伏较大, 同样存在抗腐蚀性不均匀现象, 但氧化层整体较为致密, 无明显裂纹和孔隙。

图 7 为不同介质下 GH3625 合金腐蚀后的截面腐蚀形貌及其 Cr 元素含量变化。由 EDS 分析的 Cr 元素变化发现, T1 (图 7d)、T2 (图 7e) 和 T3 (图 7f) 介质中的氧化膜厚度分别为 31, 130, 和 11 μm 。其中, 合金

在 T1 和 T3 介质中腐蚀形成的氧化膜厚度与图 6 结果一致; 而在 T2 介质中形成的氧化膜厚度与图 6 结果存在偏差, 这是由于合金在 T2 介质中发生热腐蚀时, 合金表层氧化膜破坏较严重, 从而导致氧化层厚度变化也比较明显, 分布在 60~130 μm 范围内。同时, 发现合金中主要抗腐蚀元素 Cr 的含量沿着富 Cr 层穿过贫 Cr 层向基体方向发生明显变化, 呈现出一种先增后减再缓慢增加到平均含量并逐渐趋于稳定的过程。越靠近氧化膜表层的 Cr 元素含量越低, 这一方面由于合金最表层中大部分 Cr 及其氧化物与腐蚀介质接触发生反应被消耗, 另一方面原因则是由于合金表层下存在的致密氧化层导致合金中的 Cr 元素需要通过它才能进一步扩散到合金表面, 无法及时满足表面 Cr 元素的快速消耗, 所以氧化层中出现 Cr 元素含量随着靠近表面而逐渐降低。而沿氧化膜逐渐靠近合金内部, Cr 元素的含量从最高值逐渐过渡到贫化层的最低值 (低于合金原始成分), 随着向合金基体内部靠近, Cr 元素含量逐渐恢复到平均水平。

图 8 为不同介质下 GH3625 合金腐蚀后的截面形貌和 EDS 元素面扫描。可以明显看到合金在不同介质中腐蚀后的结构均可分为 3 层, I 和 II 层的氧化膜和 III 层的贫

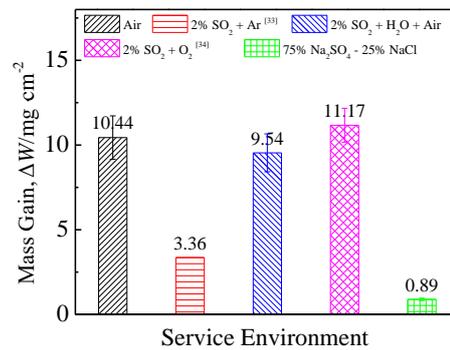


图 5 铸态 GH3625 合金在 900 °C 下不同介质中腐蚀 120 h 后的质量增重

Fig.5 Mass-gain ΔW of as-cast GH3625 alloy after corrosion in different media at 900 °C for 120 h [33,34]

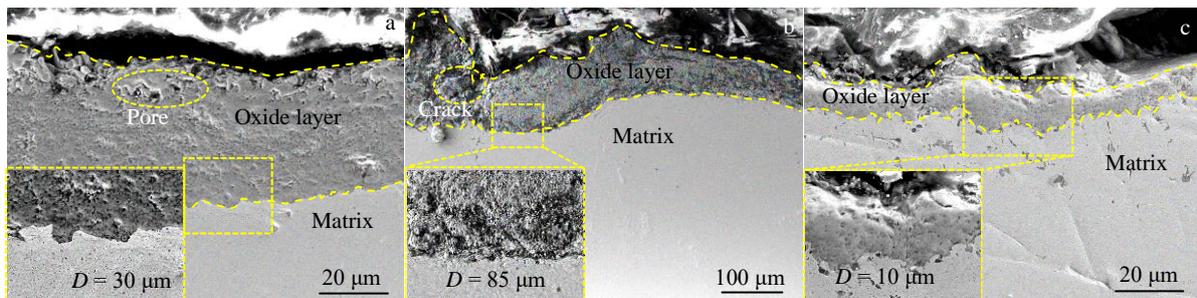


图 6 铸态 GH3625 合金在 900 °C 下不同介质中腐蚀 120 h 后的截面形貌

Fig.6 Cross-section morphologies of as-cast GH3625 alloy after corrosion at 900 °C for 120 h in different media: (a) T1, (b) T2, and (c) T3

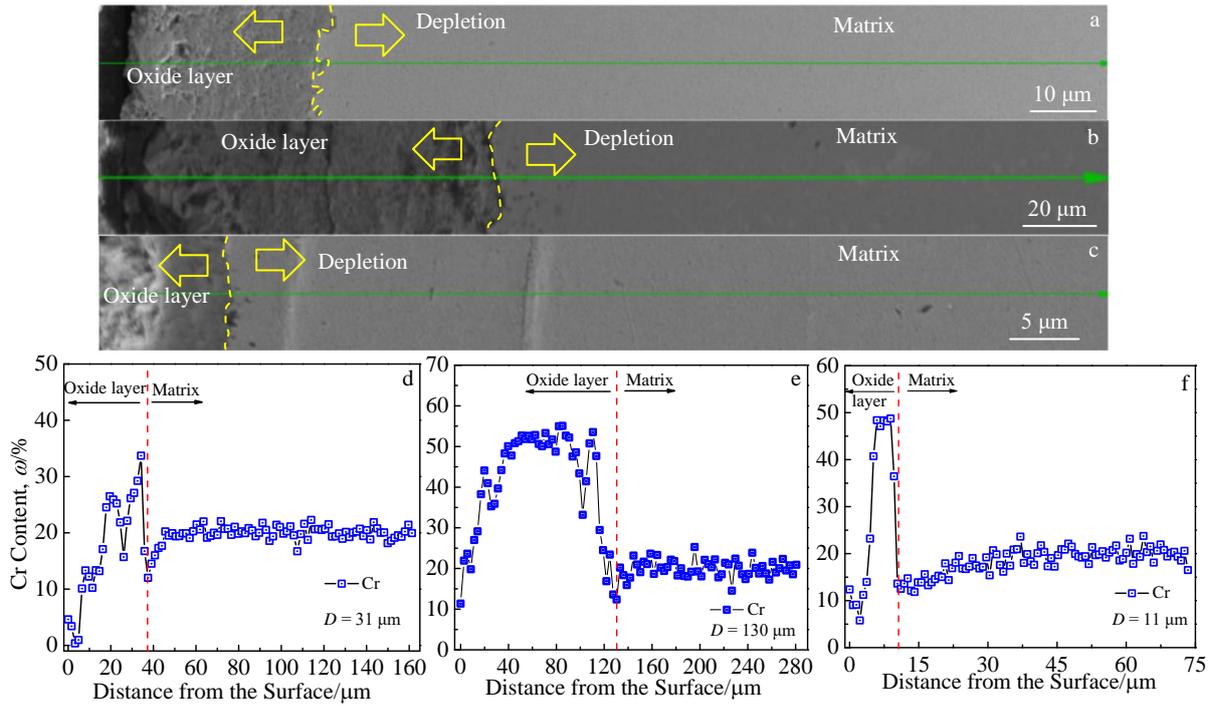


图 7 铸态 GH3625 合金在 900 °C 下不同介质中腐蚀 120 h 后的截面形貌及 Cr 元素含量变化

Fig.7 Cross-section morphologies and Cr content of as-cast GH3625 alloy after corrosion at 900 °C for 120 h in different media: (a, d) T1, (b, e) T2, and (c, f) T3

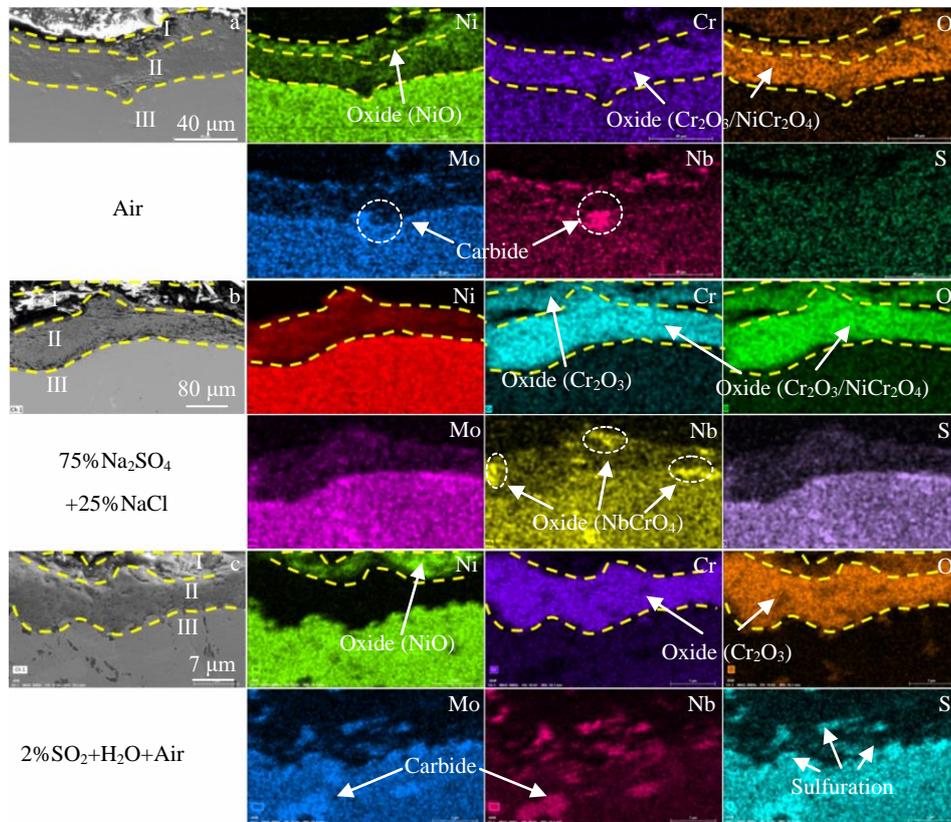


图 8 铸态 GH3625 合金在 900 °C 下不同介质中腐蚀 120 h 后的截面形貌及 EDS 元素面扫描

Fig.8 Cross-section morphologies and EDS element mappings of as-cast GH3625 alloy after corrosion at 900 °C for 120 h in different media: (a) T1, (b) T2, and (c) T3

Cr 区。主要对这 3 个区域的 Ni、Cr、Mo、Nb、O 和 S 元素进行了分析, 结合前文发现, 合金在 T1、T2 和 T3 介质中腐蚀后的氧化膜分为 I 层(外层)和 II 层(内层), 分别为 NiO(I 层)和 Cr₂O₃/NiCr₂O₄(II 层)、Cr₂O₃(I 层)和 Cr₂O₃/NiCr₂O₄(II 层)与 NiO(I 层)和 Cr₂O₃(II 层)组成。同时, 在氧化膜和基体界面处还发现有 Mo 和 Nb 元素的扩散与偏聚, 其中一部分主要组成碳化物((Mo, Nb)_xC)^[26], 另一部分组成富 Nb 氧化物(NbCrO₄)。此外, 在 T3 介质中腐蚀后的样品中还发现腐蚀元素(S)偏聚在碳化物和氧化膜/基体界面处, 说明这些区域成为腐蚀敏感区, 易被进一步腐蚀破坏。综上可知, 随着氧化膜在腐蚀中被破坏的越严重, 合金表层氧化膜和贫 Cr 区的 Cr 含量相对差异越大, 且贫 Cr 区 Ni 含量明显增多, 即随着 Cr 元素的供应不足, 合金表层的抗腐蚀性元素可能逐渐转变为以 Ni 元素为主。

3 讨论

3.1 热力学分析

不同元素与腐蚀介质中离子反应的驱动力不同, 导致不同元素的腐蚀特性也不一致, 越容易与腐蚀介质发生反应的元素, 他们反应的吉布斯自由能 (ΔG^0) 越低。故可通过同一温度下各物质的 ΔG^0 来确定其稳定性, 与本研究腐蚀实验相关方程式及其 ΔG^0 结果如图 9 所示, 关于所有化学反应的热力学计算均通过 HSC 5.11 软件进行。

腐蚀的初始阶段, 空气中的氧气与基体接触, Cr 和

O 元素均充足的情况下, Cr 发生氧化的热力学驱动力较大, 在合金表面优先形成富 Cr 的相对连续致密的 Cr₂O₃ 氧化膜薄层, 紧密地粘附于基体表面, 可以阻止腐蚀元素的扩散和接触, 从而抑制腐蚀的进一步发生。所以, 腐蚀中 Cr₂O₃ 氧化膜的形成或保护其不被破坏显得尤为重要, 同时, 在 3 种介质中, 均发现合金表面有 Cr₂O₃ 氧化膜的形成。当合金在 T2 介质中腐蚀时, 氧化膜与介质发生反应导致氧化膜破损, 主要反应如图 9b 所示。根据在腐蚀环境中参与腐蚀过程的介质将腐蚀分为“Na₂SO₄”和“NaCl”2 种。根据 ΔG_0 可知(见图 9a), 在 T2 介质中易发生“NaCl”腐蚀生成气态 Cl₂(Cl₂, 沸点 -34 °C), 同时伴随着“Na₂SO₄”腐蚀生成的 Na₂CrO₄ (Na₂CrO₄, 熔点 794 °C), 最终导致氧化膜被破坏, 合金抗腐蚀性降低。这也可以解释 T2 介质中合金氧化膜溶解剥落最严重的原因, 与前文分析相符。此外, 由热力学计算证明 S 和 Cl 等会在高温环境下对 GH3625 合金及其氧化膜造成严重腐蚀和破坏, 但只是从热力学角度分析了在高温腐蚀环境中合金被腐蚀的可能性。

由图 9c 和 9d 可知, 在 T3 介质中腐蚀时, 合金中 Ni、Cr 元素参与反应的吉布斯自由能均为负值, 即它们与 SO₂ 在 900 °C 下可自发进行反应, 生成相应的硫化物(Cr₂S₃、Ni₃S₂)和氧化物(Cr₂O₃、NiO)。在相同条件下, Cr 比 Ni 参与反应的吉布斯自由能更低, 所以 Cr 更易与 SO₂ 发生腐蚀反应, 同时还可以把 Ni₃S₂ 中的 Ni 置换出来生成 CrS, 此过程属“硫化”过程。同时, 合金

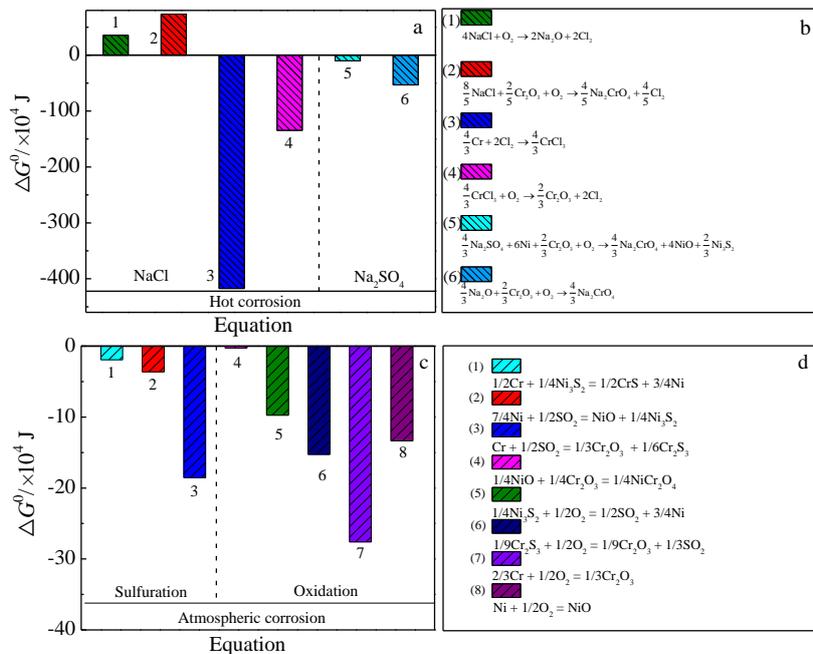


图 9 铸态 GH3625 合金在 900 °C 下不同介质中腐蚀的反应方程式及其吉布斯自由能

Fig.9 Corrosion reaction equation and its Gibbs free energy of as-cast GH3625 alloy in different media at 900 °C: (a) T2, (b) the corresponding equations in Fig.9a; (c) T3, (d) the corresponding equations in Fig.9c

还会发生“氧化”，从图 9c 中可以发现，Cr 发生氧化的 ΔG^0 明显低于“硫化”和其它“氧化”反应的 ΔG^0 ，即在 Cr 和 O 都充足的情况下，合金中更易发生氧化反应，形成 Cr_2O_3 。这也是 Cr 元素对 Ni 基合金产生保护作用的原理，即 Cr 优先于 Ni 元素氧化或者硫化以保护 Ni 基体。此外，腐蚀产物中的 Cr_2S_3 和 Ni_3S_2 在 O_2 充足时会发生反应生成 Cr_2O_3 和 Ni，而 Cr_2O_3 易与 NiO 生成抗腐蚀较低的复合氧化物 NiCr_2O_4 ，破坏氧化膜的完整性。由此可知，合金若要在腐蚀介质中形成致密的保护性氧化膜需要介质中腐蚀元素与氧化膜反应的 ΔG^0 较大，即氧化膜越稳定。

3.2 Cr 元素扩散与氧化膜

Cr_2O_3 氧化膜的形成与 Cr 元素在合金中的扩散息息相关，而 Cr 元素在 GH3625 合金中的扩散系数可由公式(2)进行计算：

$$D = D_0 e^{(-Q/RT)} \quad (2)$$

D_0 为指前因子， Q 为扩散激活能， R 为气体常数， T 为绝对温度。

在 Ni 基体中 Cr 的扩散能量约为 $3.01 \text{ eV}^{[35,36]}$ ，根据公式(2)对 Cr 在 $900\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的 D_0 进行拟合可得 D_0 为 $5.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $^{[36,37]}$ 。在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下，Cr 的 D_0 值不变，根据式(2)和表 3 计算可得，Cr 元素在合金中的扩散系数 D 为 $7.049 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。从宏观尺度上分析，多晶体的扩散遵循菲克定律，因此溶质的扩散贫化层深度 x 可由公式(3)保守计算 $^{[38]}$ ：

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (3)$$

即腐蚀后 GH3625 合金贫 Cr 深度 x 为 $7.804 \text{ } \mu\text{m}$ 。

图 10 为合金贫 Cr 区 Cr 元素随深度的变化趋势，在合金氧化膜下逐渐靠近合金内部（见图 8，III 层），由于无致密氧化膜的阻挡以及随着 Cr 元素扩散速率逐渐降低，合金中 Cr 元素的含量逐渐恢复到平均含量（20% 左右）。此外，合金在 T1 介质中氧化后贫 Cr 深度（ x_1 ）为 $8 \text{ } \mu\text{m}$ ，与计算结果（ $7.8 \text{ } \mu\text{m}$ ）一致，说明 GH3625 合金在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 T1 介质中氧化时，基体中 Cr 元素的扩散基本符合菲克定律。当合金在 T2 和 T3 介质中腐蚀后，其贫 Cr 深度分别为 $14 \text{ } \mu\text{m}$ （ x_2 ）和 $11 \text{ } \mu\text{m}$ （ x_3 ），均大于计算值。这是由于在合金表面，Cr 元素的溶出除了其自身的扩散外，还与腐蚀环境中的离子发生氧化还原反应而使得其不断溶出，所以合金在 T2、T3 介质中氧化膜下 $8\sim 14 \text{ } \mu\text{m}$ 的范围内也存在贫 Cr 区。由此可知，腐蚀介质对合金的腐蚀破坏（氧化膜的溶解和剥落）程度可间接反应在基体中贫 Cr 区深度的大小上，即氧化膜破坏的越严重，贫 Cr 区越深。

3.3 氧化膜形成及破坏机制

GH3625 合金因其高 Cr 质量分数（20%~23%）导致能在合金表面形成保护性 Cr_2O_3 氧化膜而具有较好的抗腐蚀性，而合金在进一步的腐蚀时需要腐蚀介质通过 Cr_2O_3 膜扩散才能发生，故合金表层形成保护性的氧化膜需要其具有很高的致密程度和极少的缺陷 $^{[39]}$ 。结合前文分析可知，GH3625 合金在高温氧化后的氧化膜表层主要由氧化

表 3 GH3625 合金扩散系数及贫化层深度计算参数

Table 3 Calculation parameters of diffusion coefficient and dilution depth of GH3625 alloy

$D_0/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	Q/J	$R/\text{J K}^{-1}$	T/K	t/s	$D/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$x/\mu\text{m}$
5.8×10^{-4}	4.816×10^{19}	1.381×10^{23}	1173	4.32×10^5	7.049×10^{-17}	7.804

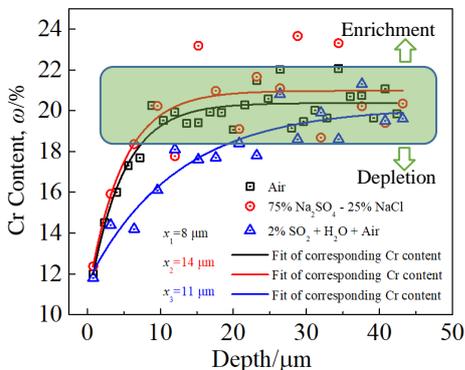


图 10 铸态 GH3625 合金在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下不同介质中腐蚀后贫 Cr 区 Cr 元素含量随深度变化

Fig.10 Variation of Cr element content with depth in the Cr-poor area after corrosion in different media at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ for as-cast GH3625 alloy (x in the figure represents the depth of Cr depletion)

物 NiO、 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 组成，这与 Ritouet 等 $^{[40]}$ 报道的高 Cr 含量金属氧化后的结果一致。当合金表层 Cr 含量超过 20% 时，合金表层会形成 2 层不同物质组成的氧化层(图 8 中 I 和 II 层) $^{[41]}$ ，而在氧化早期阶段主要形成氧化物 NiO 和 Cr_2O_3 ，且 NiO 的生长速度比 Cr_2O_3 快得多 $^{[42]}$ ，所以氧化层外层主要由 NiO 组成。同时，由于氧化物的 Pilling-Bedworth 比分别为 1.65 和 2.0，即意味着它们可以形成致密的氧化膜 $^{[43,44]}$ ，所以氧化后形成致密的氧化膜由外层的 NiO 和内层的 Cr_2O_3 组成。由于瞬态氧化机理，在连续的 Cr_2O_3 氧化膜形成前可能会形成 NiCr_2O_4 $^{[45]}$ ；当连续的 Cr_2O_3 氧化膜形成时，内氧化层表面由于 Ni 氧化物和 Cr 氧化物的固相反应(见图 9d 中方程式(4))也会形成尖晶石状的 NiCr_2O_4 。最终合金在高温氧化后形成的氧化膜结构如示意图 11a 所示，从合金表面向合金内部

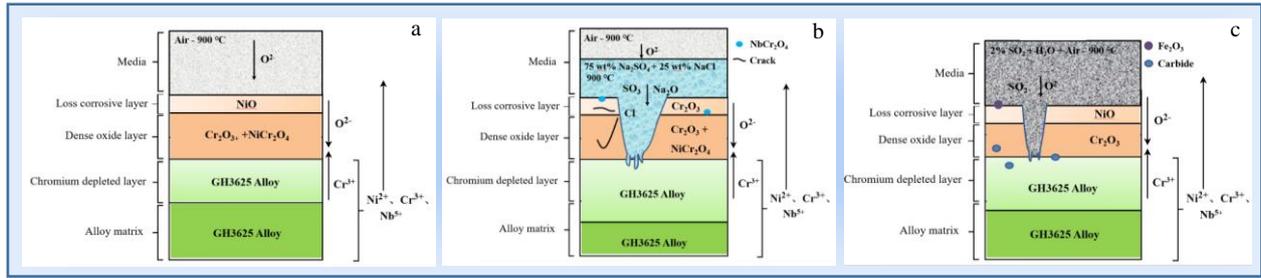


图 11 铸态 GH3625 合金在 900 °C 下不同介质中腐蚀后氧化膜形成及破坏示意图

Fig.11 Schematic of oxidation film formation and failure of as-cast GH3625 alloy after corrosion in different media at 900 °C: (a) T1, (b) T2, and (c) T3

的结构分别是疏松氧化膜、致密氧化膜、贫 Cr 层和基体，当合金致密氧化膜不被破坏时，其具有较好的抗腐蚀性。

当合金发生腐蚀时，尤其是高温热腐蚀时，首先发生的是合金表面的选择性氧化，而高 Cr 含量的镍基合金的初始氧化膜已知主要由 Cr_2O_3 组成^[46]，与本研究结果一致，如图 8a 所示。同时，已有的镍基合金高温熔盐腐蚀的大量研究中^[47-49]，认为熔盐腐蚀是由合金中元素溶解控制的，即 Cr 元素在合金中的扩散速率是控制腐蚀速率的主要因素。在本研究中，合金原始状态相同，即 Cr 元素在同一介质中的扩散速率相同，由图 4 和图 10 已知主要影响 Cr 扩散速率的是腐蚀介质对氧化膜的破坏程度。当 GH3625 合金在 T2 介质中腐蚀时，合金中的 Cr、Ni 和 Nb 元素与 O_2 发生反应，在合金和熔盐之间形成氧化物，又因为腐蚀介质的存在，导致 Cr_2O_3 膜的形成与溶解相互竞争，最终使得合金表层氧化膜疏松且易剥落，不再具有保护性，如示意图 11b 所示。其中，合金氧化膜的溶解剥落主要包括 2 种机制，一种是由于 Cl 的存在，其可以和 Cr_2O_3 膜发生反应生成气态 Cl_2 ，从而使得保护性氧化膜溶解^[50]，同时金属氯化物的生成和气体的挥发扩散导致凹坑及孔洞的出现和氧化层的剥落（反应方程式见图 9b 中式 (3)、(4)）；另一种是由于 Na_2O 的存在可以和 Cr_2O_3 膜发生反应生成铬酸盐 Na_2CrO_4 ^[51]，而铬酸盐化合物在熔盐中具有很高的溶解性^[52,53]，即间接导致合金表层保护性氧化膜的溶解和破坏，最终在合金表层形成无保护性的氧化膜（反应方程式见图 9b 中式 (5)、(6)）。同时，由于合金表层 Cr_2O_3 氧化膜在腐蚀时的溶解破坏较严重，导致 Cr 元素耗损严重，而 Cr 元素的补充只能通过基体 Cr 元素的向外扩散，所以导致基体中形成的贫 Cr 区深度远大于 T1 介质中氧化后的贫 Cr 区深度。

当合金在 T3 介质中发生腐蚀时，合金中 Cr 元素扩散很快，会优先在合金表面形成致密的 Cr_2O_3 氧化膜。又因为大气中独立的 O_2 供应充足，合金基体中 Ni 元素也可直接参加合金氧化，即合金表面的氧分压利于生成 NiO，最终形成混合氧化层。而合金表层 Ni、Cr 元素形

成氧化物后，由于氧化膜和基体膨胀系数不匹配，氧化膜在体积发生膨胀时与基体间应力增大，导致表层氧化膜开裂甚至脱落，为腐蚀提供通道^[54,55]。众所周知，腐蚀过程是一个元素互相扩散并发生反应的过程，即腐蚀时腐蚀气氛中的 S 通过裂纹以及氧化膜其它缺陷扩散进入合金基体，使得合金/氧化层界面 O_2 分压降低，S 分压升高，发生“硫化”反应；同时，合金基体中的 Ni、Cr 元素向外扩散与 SO_2 相遇时，也会发生“硫化”反应，生成 Ni_3S_2 和 Cr_2S_3 ^[56,57]，反应方程如图 9d 中式 (2)、(3) 所示。其中，生成的 Ni_3S_2 可与 Cr 元素发生反应生成 CrS，即合金中的 Cr 元素能以硫化物的形式固定腐蚀元素 S，使其不能扩散进入合金内部；另一方面减少 Ni_3S_2 的生成就是减少了低熔点共晶物 Ni-Ni₂S₃ 的生成，减缓了合金“内硫化”反应的速率^[58]。但是，随着 O 的扩散，生成的硫化物会被进一步氧化并伴随着 Cr_2O_3 和 SO_2 的生成^[59]，反应方程如图 9d 中式 (5)、(6) 所示，而 SO_2 又可与基体中 Ni、Cr 元素发生硫化反应。所以，当 O_2 充足时，即使在 S 元素无法进一步供应的情况下，腐蚀仍能通过不停的硫化/氧化交互进行，破坏氧化膜的完整性，导致其疏松多孔，最终形成的氧化膜结构如示意图 11c 所示，使得合金的抗腐蚀性降低。

由此可知，合金在 3 种介质中表现出了 3 种腐蚀特性，合金抗腐蚀性与氧化膜的性质息息相关，而氧化膜的完整性与腐蚀介质又紧密相连。当腐蚀介质中的腐蚀元素可以和氧化膜自发的发生反应并生成易溶解或易挥发的腐蚀产物时（如 GH3625 合金在 T2 介质中的腐蚀），或者当介质中的腐蚀元素和氧化膜可以发生类似与“氧化”和“硫化”的连续循环腐蚀时（如 GH3625 合金在 T3 介质中的腐蚀），氧化膜的完整性会遭到破坏，出现腐蚀薄弱区，成为合金失效的危险区域。

4 结 论

1) GH3625 合金经腐蚀后的腐蚀形貌、产物组成和分布均明显随腐蚀介质的变化而变化；在 T1 介质中合金表

层形成致密且连续的氧化膜,外层为 NiO,内层为 Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 组成;而在 T2 介质和 T3 介质中合金表层氧化膜完整性被破坏,出现腐蚀坑和孔洞,腐蚀产物分别为 T2 介质中外层的 Cr₂O₃ 和内层的 Cr₂O₃/NiCr₂O₄ 以及 T3 介质中外层的 NiO 和内层的 Cr₂O₃。

2) GH3625 合金在 T2 介质中形成的腐蚀产物剥落或形成气相腐蚀产物挥发导致合金腐蚀后增重最小(0.89 mg/cm²),为 T1 介质和 T3 介质中腐蚀后增重的 1/12 左右。

3) GH3625 合金在不同介质中(T1、T2、T3)腐蚀后,从合金最表层到合金内部结构均为疏松氧化膜、致密氧化膜、贫 Cr 区和合金基体。其中,合金氧化膜的厚度分别为 30、85 和 10 μm;贫 Cr 区深度分别为 8、14 和 11 μm。合金中 Cr 元素的扩散主要受腐蚀介质对氧化膜的破坏程度以及氧化膜厚度的影响。

4) GH3625 合金在腐蚀时,主要是不同介质下合金表层氧化膜的形成与溶解的相互竞争,当合金在 T2 介质中腐蚀时,腐蚀机制主要是氧化膜与 Cl⁻ 反应生成气相 Cl₂ 和与 Na₂O 反应生成铬酸盐 Na₂CrO₄;当合金在 T3 介质中腐蚀时,腐蚀机制主要是 Cr、Ni 元素与 SO₂、O₂ 的连续硫化 and 氧化反应。

参考文献 References

- [1] Pollock T M, Tin S. *Journal of Propulsion & Power*[J], 2006, 22(2): 361
- [2] Semiati S L, Rollett A D, Roberts C G *et al. Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2012, 43(5): 1649
- [3] Shoemaker L E. *Superalloys*[C]. Pittsburgh, PA: TMS, 2005: 409
- [4] Song K H, Nakata K. *Materials & Design*[J], 2010, 31(6): 2942
- [5] Zhu S P, Huang H Z, Peng W *et al. Reliability Engineering & System Safety*[J], 2016, 146: 1
- [6] Salehnasab B, Poursaeidi E, Mortazavi S A *et al. Engineering Failure Analysis*[J], 2016, 60: 316
- [7] Madhavan S, Jain R, Sujatha C *et al. Engineering Failure Analysis*[J], 2014, 46: 26
- [8] Stein-Brzozowska G, Norling R, Viklund P *et al. Energy Procedia*[J], 2014, 51: 234
- [9] Kang Y, Peng R L, Li X H *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 261(6): 41
- [10] Lee S, Themelis N J, Castaldi M J *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2007, 16(1): 104
- [11] Zwaher H. *11th North America WTE Conference*[C]. Florida: TAMPA, 2003: 77
- [12] Abdullah T K, Petitjean C, Panteix P J *et al. Oxidation of Metals*[J], 2013, 80: 611
- [13] Kassim S A, Jin A T, Seman A A *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 173: 108 761
- [14] Lloyd A C, Nođ J J, McIntyre S *et al. Electrochimica Acta*[J], 2004, 49(17-18): 3015
- [15] Philip A, Schweitzer P E. *Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals*[M]. New York: CRC Press, 2007
- [16] Wang F, Shu Y. *Oxidation of Metals*[J], 2003, 59: 201
- [17] Grabke H J, Spiegel M, Zhas A. *Materials Research*[J], 2004, 7(1): 89
- [18] Mudgal D, Singh S, Prakash S *et al. International Journal of Corrosion*[J], 2014 (1): 14
- [19] Zhang T B, Dong R F, Rui H U *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(11): 3840
- [20] Ning Shangyong(宁尚勇). *Petrochemical Design*(石油化工设计)[J], 2012, 29(2): 43
- [21] JB/T 11483-2013[S], 2013
- [22] Zhejiang Petrochemical Valve Co., Ltd(浙江石化阀门有限公司). *Zhejiang Petrochemical Valve Co, Ltd Enterprise Standard-High Temperature Mixed Valve*(浙江石化阀门有限公司企业标准-高温掺合阀)[S]. 2010
- [23] Mohammadi Zahrani E, Cuevas-Arteaga C, Verhelst D *et al. ECS Transactions*[J], 2010, 28(24): 171
- [24] Mohammadi Zahrani E, Alfantazi A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43: 2857
- [25] Cuevas-Arteaga C, Verhelst D, Alfantazi A. *ECS Transactions*[J], 2010, 28: 61
- [26] Huang Jiancheng(黄健成), Yao Rungang(姚润钢), Yao Shangwei(姚上卫). *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2016, 31(1): 87
- [27] Hashim A A, Hammood A S, Hammadi N J *et al. Arabian Journal for Science and Engineering*[J], 2015, 40: 2739
- [28] Martino J D, Rapin C, Berthod P *et al. Corrosion Science*[J], 2004, 46: 1865
- [29] Liu S, Liu Z, Wang Y *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 83: 396
- [30] Syamimi A K, Yeian L S, Abdullah T K *et al. Journal of Physics Conference Series*[J], 2018, 1082(1): 12
- [31] Wang Y, Liu Y, Tang H P *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27: 1558
- [32] Cai J, Gao C, Lv P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 784: 1221
- [33] Ding Yutian, Wang Jingjie, Ma Yuanjun *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(4): 1118
- [34] Ma Yuanjun(马元俊), Ding Yutian(丁雨田), Liu Jianjun(刘建军) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2020, 44(3): 256

- [35] Janotti A, Krcmar M, Fu C L *et al. Phys Rev Lett*[J], 2004, 92(8): 085901
- [36] Krčmar M, Fu C L, Janotti A *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(8): 2369
- [37] Karunaratne M S A, Reed R C. *Defect and Diffusion Forum*[J], 2005, 237-240: 420
- [38] Ouyang F Y, Chang C H, Kai J J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 446(1-3): 81
- [39] Tuzi S, Lai H, Göransson K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 486: 350
- [40] Ritouet M, Berthod P. *Oxidation of Metals*[J], 2018, 89: 339
- [41] Mrowec S, Werber T. *Gas Corrosion of Metals*[M]. Warsaw: Foreign Scientific Publ, 1978
- [42] Birks N, Meier G H, Pettit F S. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*[M]. Cambridge: Cambridge University Press[J], 2006(1): 45
- [43] Mccafferty E. *Introduction to Corrosion Science*[M]. New York: Springer, 2010
- [44] Uhlig R W, Herbert Revie H. *Corrosion and Corrosion Control*[M]. New York: Wiley, 2008
- [45] Monika Solecka, Agnieszka Radziszewska, Bogdan Rutkowski. *Corrosion Science*[J], 2019, 149: 244
- [46] Cho S H, Hur J M, Seo C S *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2009, 468(1-2): 263
- [47] Wang Y, Zeng C, Li W. *Corrosion Science*[J], 2018, 136: 180
- [48] Li X L, He S M, Zhou X T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 464: 342
- [49] Qiu J, Zou Y, Yu G *et al. Journal of Fluorine Chemistry*[J], 2014, 168: 69
- [50] Okoro S C, Montgomery M, Frandsen F J *et al. High Temperature Technology*[J], 2015, 32: 92
- [51] Mannava V, Sambasiva Rao A, Kamaraj M *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28(2): 1077
- [52] Sahri M I, Othman N K, Samsu Z *et al. AIP Conference Proceedings*[J], 2014, 1614: 152
- [53] Weng W, Wang M, Gong X *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 212: 162
- [54] Tian Sugui(田素贵), Zhang Tinglu(张廷禄), Yang Hongcai(杨洪才) *et al. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*[J], 2002, 16 (2): 186
- [55] Du Hongqiang(杜洪强), Tian Sugui(田素贵), Yu Xingfu(于兴福) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(9): 1555
- [56] Stein-Brzozowska G, Norling R, Viklund P *et al. Energy Procedia*[J], 2014, 51: 135
- [57] Andersen A G, Kofstad P. *Oxidation of Metals*[J], 1995, 43(3-4): 301
- [58] Li Xuefeng(李学锋), Yang Zhongyuan(杨中元), Qin Hao(秦颢) *et al. Materials Protection(材料保护)*[J], 2002, 35(4): 44
- [59] Hu Fa'en(胡发恩). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2006

Influence of Media on Oxidation Film in High Temperature Corrosion of GH3625 Alloy

Ma Yuanjun^{1,2}, Ding Yutian^{1,2}, Liu Jianjun^{1,2}, Gao Yubi^{1,2}, Chen Jianjun^{1,2}, Wang Xingmao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The corrosion behavior of as-cast GH3625 alloy were studied in different corrosive media (Air, 75wt%Na₂SO₄+25wt%NaCl and 2%SO₂+H₂O+Air) at 900 °C for 120 h, utilizing XRD, SEM, EDS, mass-gain measurement and thermodynamic calculation. The formation and destruction mechanism of the oxide film under different corrosive media were discussed. Results show that from the top layer to the internal structure of GH3625 alloy is divided into loose oxide layer, dense oxide layer, Cr poor zone and alloy matrix after corrosion in different media, and the oxide layer is mainly composed of NiO, Cr₂O₃ and NiCr₂O₄. In addition, the depth of Cr-poor zone after corrosion in corrosive medium (14 μm and 11 μm) is greater than that after oxidation in air (8 μm). The damage degree of corrosion medium to the surface oxide film of the alloy is molten salt medium, acidic atmosphere medium and air medium in descending order. The corrosion of GH3625 alloy is mainly due to the competition between the formation and dissolution of the surface oxide film in different media. When GH3625 alloy is corroded in 75wt%Na₂SO₄+25wt%NaCl medium, the corrosion mechanism is mainly that the oxide film reacts with Cl⁻ to form gas phase Cl₂ and reacts with Na₂O to form chromate Na₂CrO₄. However, when GH3625 alloy is corroded in 2%SO₂+H₂O+Air, the corrosion mechanism is mainly the continuous sulfurization and oxidation reaction of Cr, Ni and SO₂, O₂.

Key words: GH3625 alloy; high temperature corrosion; corrosive medium; oxide film; corrosion mechanism

Corresponding author: Ding Yutian, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: dingyt@lut.edu.cn