

不同镍基粉末高温合金的氧化行为研究

熊江英^{1,2}, 尹超², 邹志欢^{1,3}, 伍靖³, 杨金龙^{1,3}, 霍红光⁴

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

(2. 深圳市万泽中南研究院有限公司, 广东深圳 518000)

(3. 深圳市万泽航空科技有限责任公司, 广东深圳 518000)

(4. 中国人民解放军 93145 部队, 广东深圳 518000)

摘要: 对 FGH4113A (WZ-A3)、FGH96 和 FGH97 这 3 种镍基粉末高温合金进行 815、900 和 1000 °C 大气环境下的高温氧化试验。采用静态称重法测定合金在不同温度下的氧化动力学曲线并评估其抗氧化性能, 利用 XRD、SEM、EDS 等分析合金氧化后的表面及截面形貌、成分及相结构等。结果表明: 在 815 和 900 °C 时 3 种合金均为完全抗氧化级, 1000 °C 时 WZ-A3 为抗氧化级, FGH96 为次抗氧化级, FGH97 仍为完全抗氧化级。WZ-A3 和 FGH96 合金经 1000 °C 高温氧化后氧化层结构类似, 最外层为 TiO₂, 中间层为 Cr₂O₃+少量 TiO₂ 的混合层, 最内层为树枝状 Al₂O₃; WZ-A3 合金氧化中间层和最内层的分界处还存在 Nb 和 Mo 元素的富集。3 种合金抗氧化性能的差别与 Al 含量有关。FGH97 中 Al 含量较高, 经 1000 °C 氧化后, 外表面存在孤岛状 TiO₂, 在表面形成致密的 Al₂O₃ 层, 有效地阻隔了其它合金元素向外扩散, 使合金表现出优异的抗氧化性能。WZ-A3 和 FGH96 中 Al 含量较低, 形成的树枝状 Al₂O₃ 层无法有效形成隔离保护, 形成的 Cr₂O₃ 氧化层在高温下挥发形成孔洞破坏了氧化层的致密度。1.0%Ta 和 1.2%Nb (质量分数) 的添加在一定程度上提高了 WZ-A3 合金的抗氧化性能。

关键词: 镍基高温合金; 抗氧化性能; 氧化行为; 氧化层

中图分类号: TG132.3*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3475-10

镍基粉末高温合金因其成分均匀、晶粒细小且综合力学性能优异等优点, 已成为制备高性能航空发动机涡轮盘的首选材料^[1-3]。为满足不同航空发动机的使用需求, 发动机涡轮盘用粉末高温合金已经历了 4 代的研制。其中包括欧美成功研制和应用的以 LSHR、ME3 为代表的 3 代粉末高温合金, 及正处于研制阶段的以 ME501 和 TSNA-1 为代表的 4 代粉末高温合金^[4-7]。我国镍基粉末高温合金也已陆续开发出第 1 代高强度合金 FGH95 和第 2 代高损伤容限型合金 FGH96、FGH97, 第 3 代合金目前尚处于研制阶段, 典型代表合金有 FGH98、FGH99 和 FGH4113A (WZ-A3) 等^[8]。

航空发动机服役过程中, 涡轮盘承受着高温、高压、高转速等复杂且严苛的工作载荷。随着发动机的迭代升级, 涡轮前进口温度也随之提高。涡轮盘材料高温环境下易发生氧化, 氧化后使表面强化元素贫化、强度损失, 易萌生裂纹, 从而导致部件最终失效, 因此抗氧化性已成为衡量高温合金性能的重要指

标之一^[9]。大气下的高温氧化试验是评价高温合金氧化最常用的手段。针对粉末高温合金抗氧化性能研究, 国内外开展了一系列工作。Evans^[10]研究了粗糙度对第 3 代粉末高温合金 ME3 抗氧化性能的影响, 认为合金表面的氧化速率与粗糙度密切相关, 并建立了表面粗糙度对氧化行为影响的经验模型。Zheng 等^[11]研究了 Rene95 合金在 800~1000 °C 的氧化行为, 合金经过氧化后表面出现明显氧化层, 计算了合金的氧化活化能, 认为 Rene95 合金的氧化过程受 O、Cr 和 Ti 的扩散所控制。徐鹤等^[12]对比研究了 FGH95 和 FGH96 2 种合金在 750~1100 °C 的氧化情况, 在 1000~1100 °C 下两合金均为抗氧化级, 高温氧化后合金表面氧化膜内层以 Al₂O₃ 为主, 外层氧化物存在差异, 相比而言 FGH95 具有更好的抗氧化性能。

WZ-A3 为本团队自主研发的第 3 代镍基粉末高温合金, FGH96 和 FGH97 为我国研发并成功应用于航空发动机的第 2 代粉末高温合金^[13-14]。不同代次的 FGH96、FGH97 和 WZ-A3 设计思路不同, 其服役

收稿日期: 2023-12-20

基金项目: 广东省引进创新创业团队项目 (607264877417); 深圳市工业和信息化局项目 (201806071114243770)

作者简介: 熊江英, 女, 1988 年生, 博士生, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南长沙 410083, 电话: 0755-82799717, E-mail: xiongjy@wedge.com.cn

温度和性能存在差异, 对其氧化行为及差异性的研究较少。本工作对比研究了 3 种粉末高温合金在 815、900 和 1000 °C 的抗氧化性能, 分析合金元素对氧化行为的影响, 为 WZ-A3 的推广应用提供更多理论依据和数据支持。

1 实验

WZ-A3、FGH96、FGH97 3 种合金的名义成分见表 1。

氧化试验参考 HB 5258-2000 《钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法》中静态增重法进行。分别从 3 种合金件中取长、宽、高为 30 mm×10 mm×1.5 mm 的片状试样。试样表面粗糙度打磨至 $R_a < 0.30 \mu\text{m}$, 用游标卡尺测量尺寸并计算表面积。试样经超声波清洗器清洗后烘干, 于干燥皿中静置 1 h, 再使用精度为 0.0001 g 的电子天平称取原始质量。

试验前瓷舟(带陶瓷管)置于马弗炉烘烤 5 h, 烘烤温度为 1050 °C, 出炉冷却静置 1 h 后使用电子天平称重并记录。之后再次放入马弗炉以相同的温度和时间进行烘烤并称重, 直至前后 2 次称重结果差值 $< 0.0002 \text{ g}$, 此时认为瓷舟达到恒重量, 放入干燥皿待用。

氧化试验温度分别为 815、900、1000 °C。将试样分别放入瓷舟并称重。试验每 25 h 为 1 个周期, 累计氧化 200 h 试验结束。出炉时为防止冷却过程中试样氧化皮外溅, 当取出瓷舟时要立即将瓷舟盖合上, 冷却后静置 1 h, 使用电子天平称重。

采用 Bruker D8 Discover 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)对氧化后的试样进行表征以确定其物相结构及氧化产物, 测试参数为 Cu $K\alpha$ 射线, 扫描速率 8°/min, 扫描范围 10°~90°。采用 Sigma 300 场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察试样表面的氧化形貌和试样纵截面氧化层情况, 使用 XFLASH6I60 129 eV 能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对试样氧化层进行成分分析。

2 实验结果

2.1 合金抗氧化性能评估

WZ-A3、FGH96 和 FGH97 这 3 种合金在不同氧化温度下经不同时间的氧化动力学曲线如图 1a~1c 所示。WZ-A3 和 FGH96 合金单位面积的氧化增重均随氧化温度和氧化时间的增加而明显增加。随氧化时间的增加, 2 种合金试样的氧化增重速率均呈减慢趋势, 整体呈现抛物线型。在 815 °C 时, WZ-A3 较 FGH96 和 FGH97 的增重明显。在 900 和 1000 °C 时, FGH96 的增重较 FGH97 和 WZ-A3 更明显。3 个氧化温度下, FGH97 氧化增重均保持在较低水平, 200 h 氧化时间内单位面积氧化增重均未超过 2 g/m^2 , 展现出良好的抗氧化性。对氧化时间和氧化增重取对数后拟合, 拟合方程具有较高的确定系数(R^2), 如图 1d~1f 所示, 图中列出了 3 种合金在不同氧化温度下的拟合方程。由图可知, FGH97 合金氧化速率较低, WZ-A3 和 FGH96 合金氧化速率接近。通过拟合公式, 可预测合金在不同氧化温度下的氧化速率。

根据 HB 5258-2000 要求, 合金的抗氧化性评级应在试验温度氧化 100 h 进行, 综合合金平均氧化速度和 100 h 后单位面积氧化皮脱落量 2 个指标共同评定。图 2 展示了合金在温度 815、900 和 1000 °C 时的平均氧化速度和 100 h 后单位面积氧化皮脱落量(G')(仅 WZ-A3 和 FGH96 在 1000 °C 有氧化皮脱落)。在 815 和 900 °C 下, 3 种合金平均氧化速度均低于 $0.06 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 未检测到氧化皮脱落, 达到完全抗氧化级; 1000 °C 下, WZ-A3 和 FGH96 合金平均氧化速度均超过 $0.1 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 且观察到明显的氧化皮脱落, WZ-A3 为抗氧化级, FGH96 合金为次抗氧化级, FGH97 平均氧化速度仍保持在 $0.003 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 且无氧化皮脱落, 合金为完全抗氧化级。

2.2 合金表面氧化分析

WZ-A3、FGH96 和 FGH97 合金氧化 200 h 后的表面形貌如图 3 所示。图 3a~3c 为 815 °C 下合金表面氧化形貌, WZ-A3 和 FGH96 合金表面覆盖一层完整的氧化物, 局部放大图可见氧化物呈小的颗粒状, FGH97 合金表面未形成完整的氧化膜, 仅局部离散分布颗粒状氧化物。氧化温度升至 900 °C 时, WZ-A3 和 FGH96 合金表面小的氧化物颗粒逐渐长大

表 1 3 种合金主要化学成分

Table 1 Chemical composition of three alloys ($\omega/\%$)

Alloy	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Ta	Nb	C/B/Zr/Hf	Ni
WZ-A3	19	13	4.0	4.0	3.0	3.7	1.0	1.2	Minor	Bal.
FGH96	13	16	4.0	4.0	2.2	3.7	-	0.7	Minor	Bal.
FGH97	16	9.0	5.6	3.9	5.1	1.8	-	2.6	Minor	Bal.

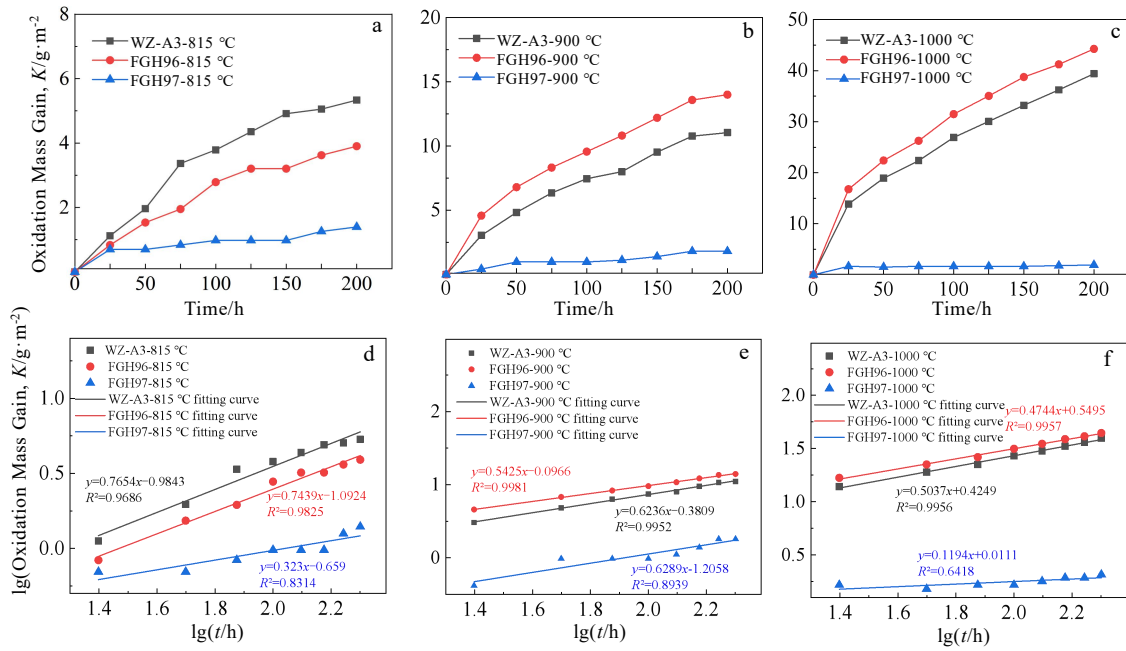


图 1 合金的氧化动力学曲线及氧化增重和氧化时间对数拟合图

Fig.1 Oxidation kinetics curves (a-c) and logarithmic fitting diagrams (d-f) of oxidation mass gain and time of alloys at the temperature of 815 °C (a, d), 900 °C (b, e), and 1000 °C (c, f)

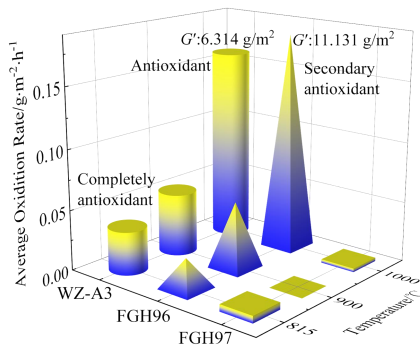


图 2 3 种合金的抗氧化性能评定

Fig.2 Evaluation of antioxidant properties of three alloys

成为菱角分明的方块状氧化物，孔洞较少，FGH97 表面形成了一层细小致密的氧化层，离散的颗粒氧化物也逐渐长大但未扩展连成片，如图 3d~3f 所示。氧化温度升高至 1000 °C 时，WZ-A3 和 FGH96 合金表面被菱角分明的氧化物完全覆盖形成致密氧化层，方块状氧化物尺寸也有所增大，而 FGH97 合金表面与 900 °C 下状态相差不大，表面形成细小的薄膜状氧化层，在氧化层上仅局部区域形成孤岛状氧化物，如图 3g~3i 所示。对比 3 种合金表面形貌，WZ-A3 与 FGH96 合金随时间和温度的变化表面形成的氧化物类似，与 FGH97 合金差异较大。

图 4 为合金在不同温度下表面氧化 XRD 图谱。WZ-A3 与 FGH96 这 2 种合金在相同氧化条件下氧化

产物类别相似。在 815 °C 时，表面氧化产物主要为 TiO₂，随温度的升高，开始出现 Cr₂O₃、NiO 和尖晶石相 NiCr₂O₄，TiO₂ 的衍射峰随温度升高变得更强。FGH97 合金在 3 个温度下表面氧化产物较少。

2.3 合金氧化层分析

合金氧化 200 h 后的截面氧化层形貌如图 5 所示。WZ-A3 和 FGH96 合金随氧化温度的升高氧化层厚度显著增加，氧化层存在明显分层。FGH97 合金在 815 和 900 °C 时表面氧化层很薄，仅向内部氧化形成较小的“孤岛”，1000 °C 时“孤岛”数量有所增加。在相同条件下，FGH97 的表面氧化层厚度远小于 WZ-A3 和 FGH96 合金，表现出优异的抗氧化性。

对 3 种合金在 1000 °C 下氧化 200 h 后的氧化层进行 EDS 元素面扫描，如图 6~图 8 所示。由图 6 可知，WZ-A3 合金氧化层大致可分为 3 层：Ti 元素主要富集在最外层形成 TiO₂，整个区域由外到内 Ti 元素含量先降低后升高；中间层为 Cr₂O₃+少量 TiO₂ 的混合层，该层 Cr 元素有明显富集；最内层形成树枝状 Al₂O₃，Al 元素在该层由外到内含量逐渐升高，此外，中间层和里层分界处有明显的 Nb 和部分 Mo 元素富集。根据氧含量分布，认为上述 3 层均为试样氧化后形成的氧化层。

FGH96 合金截面氧化层的元素分布如图 7 所示，氧化层分布与 WZ-A3 合金试样类似。与 WZ-A3 合金试样相比，FGH96 中间层有较多孔洞，该层相

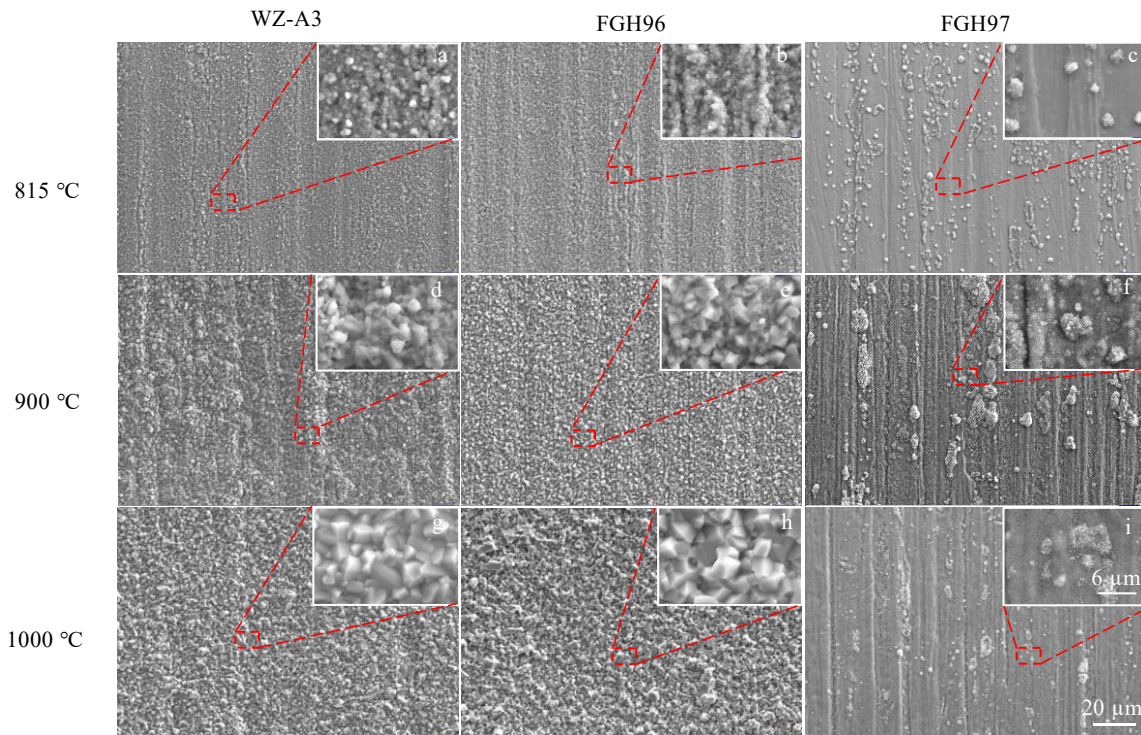


图 3 合金氧化 200 h 后的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of alloys after oxidation for 200 h

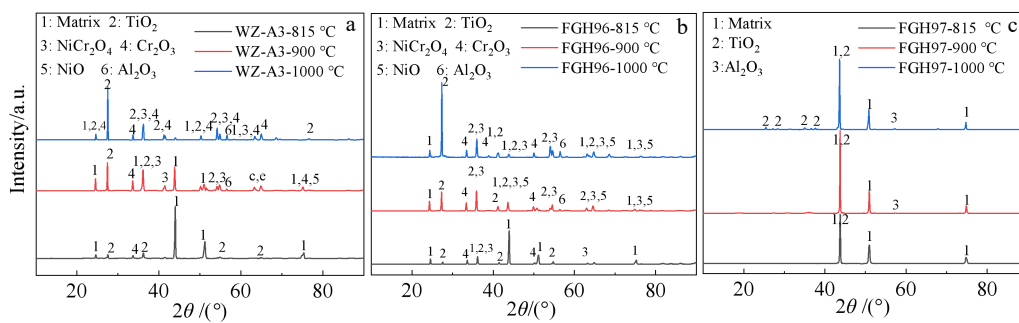


图 4 合金氧化 200 h 后的表面 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the surface of alloys after oxidation for 200 h at different temperatures: (a) WZ-A3, (b) FGH96, and (c) FGH97

对疏松，此外，在中间层和最内层的分界处也未见 Nb 和 Mo 元素富集。

FGH97 合金截面氧化层的 EDS 元素面分布如图 8 所示，表面存在一层致密的 Al₂O₃，外表面有少量 TiO₂。相同试验条件下，不同合金的成分及含量差异均会对材料的氧化行为和抗氧化性产生影响。

3 讨论

3.1 氧化过程与机制

由图 4 合金表面 XRD 结果和图 6~图 8 合金氧化层 EDS 元素面扫描可知，WZ-A3、FGH96 合金经高温氧化后，表面形成的氧化层包括 TiO₂、Cr₂O₃、

NiO、Nb₂O₅ 和尖晶石相 NiCr₂O₄ 等，FGH97 形成的氧化层则以 Al₂O₃ 为主，与 WZ-A3、FGH96 合金存在明显差异。根据 Ellingham-Richardson 图，WZ-A3、FGH96 和 FGH97 合金在高温下，氧化时选择性发生反应如图 9 所示^[11,15-16]。由图 9 可知，TiO₂、Cr₂O₃、NiO、Al₂O₃、Nb₂O₅ 及 NiCr₂O₄ 在 815~1000 °C 下自由能 G 均为负，即这些氧化物均有可能生成，与图 6~图 8 中结果吻合。

WZ-A3 和 FGH96 的氧化过程类似，但产物存在差异。在高温氧化初期，2 种合金中的 Ti 和 Cr 元素向外扩散并迅速与 O 结合，由于 Ti 与 O 的亲合力更强，因此在合金最外层形核生成 TiO₂^[11]。随氧化时

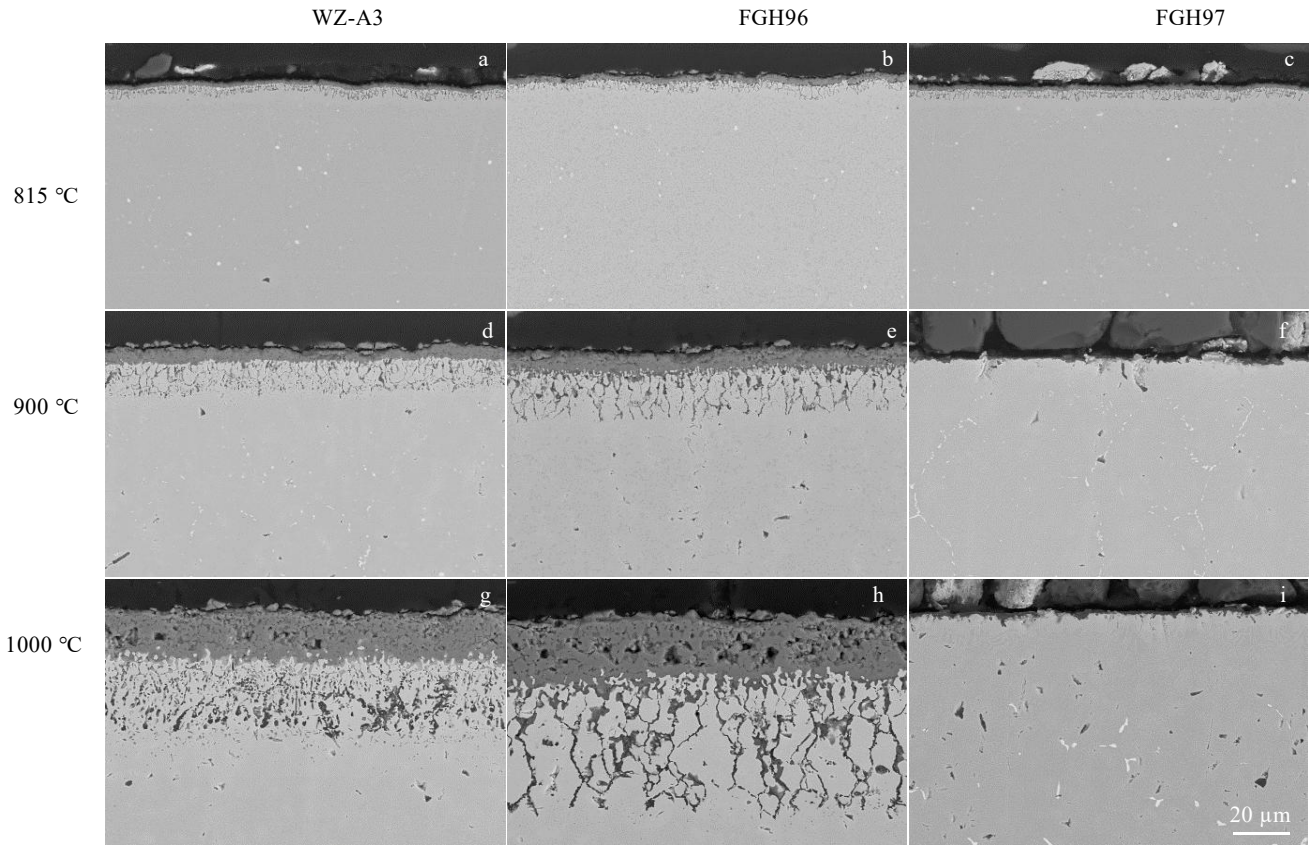


图 5 合金氧化 200 h 后的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of alloys after oxidation for 200 h

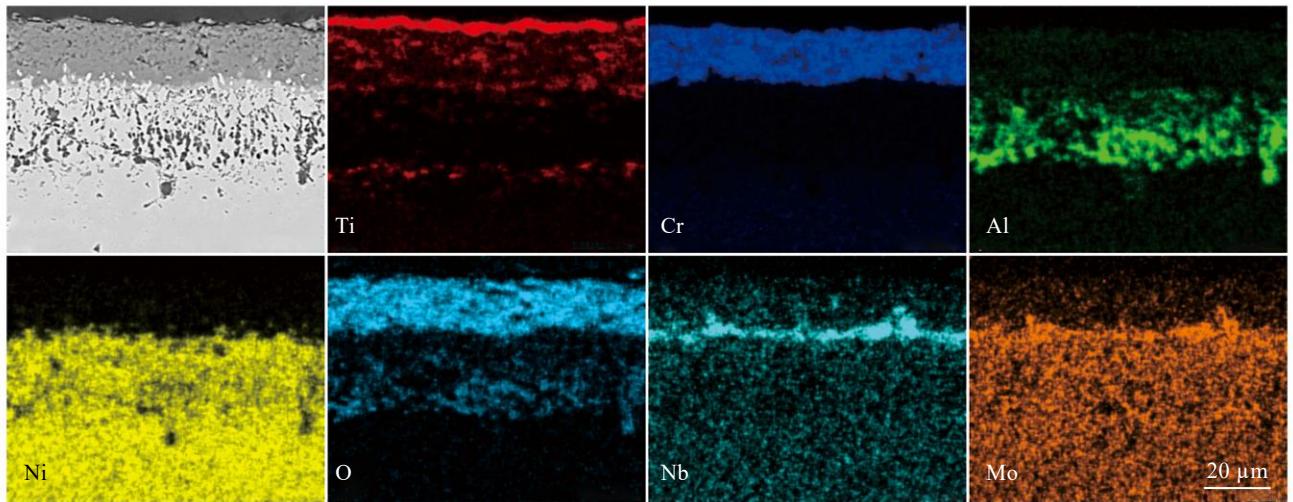


图 6 WZ-A3 合金在 1000 °C 下氧化 200 h 后的 EDS 元素面扫描

Fig.6 Microstructure and corresponding EDS element mappings of WZ-A3 alloy after oxidation at 1000 °C for 200 h

间的延长 TiO_2 逐渐长大并形成薄的氧化层，如图 3g 和 3 h 所示。次外层为 Cr 和 Ti 与 O 结合形成 TiO_2 和 Cr_2O_3 的混合双相氧化层。随着氧化温度和氧化时间的延长，氧化层厚度增加，此时 O 也在向合金内

扩散，氧化反应持续发生，WZ-A3 在 Ti 和 Cr 富集的双相氧化层下形成 Nb_2O_5 层，FGH96 由于 Nb 含量较低未形成 Nb_2O_5 层。当表面 Cr、Ti 等元素消耗殆尽时，合金中的 Al 元素开始发生内氧化，氧化随时

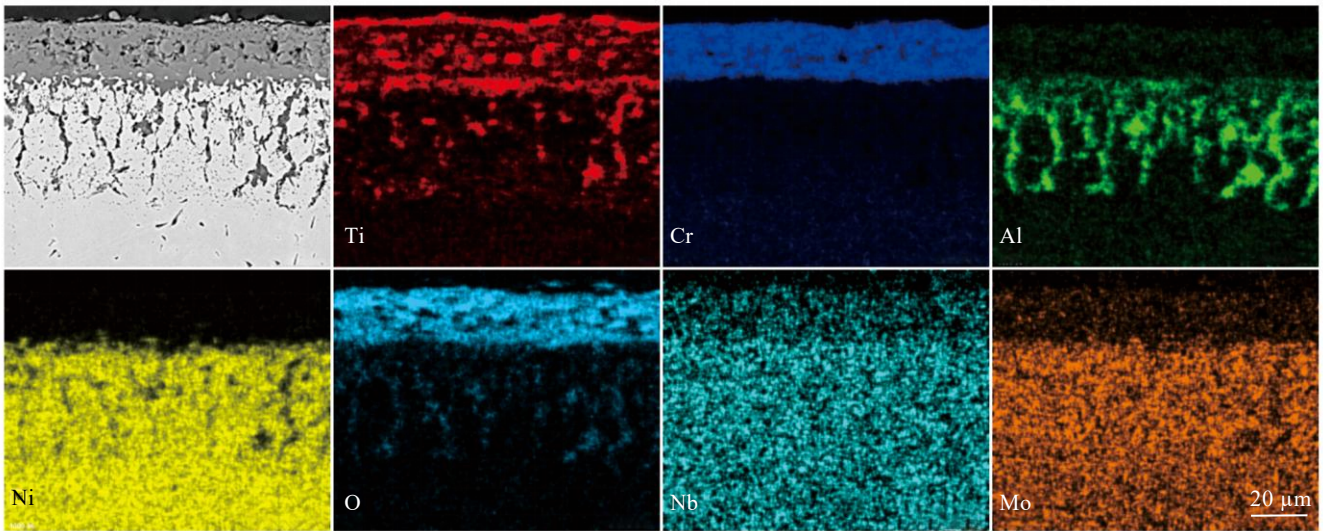


图 7 FG96 合金在 1000 °C 下氧化 200 h 后的 EDS 元素面扫描分析

Fig.7 Microstructure and corresponding EDS element mappings of FG96 alloy after oxidation at 1000 °C for 200 h

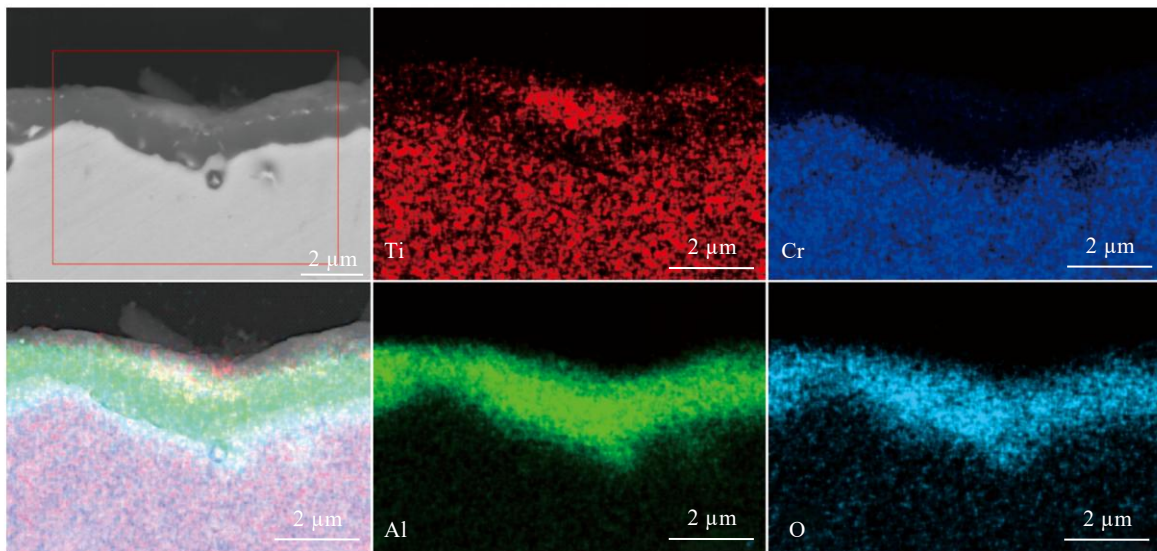


图 8 FG97 合金在 1000 °C 下氧化 200 h 后的 EDS 元素面扫描分析

Fig.8 Microstructure and corresponding EDS element mapping of FG97 after oxidation at 1000 °C for 200 h

间的延长不断向内延伸，形成明显的树枝状氧化铝层，与 LSHR 和 ME3 在长时热暴露形成的指状氧化铝层 (Al_2O_3 fingers layer) 一致^[5]。由于氧化物形成消耗了 Cr、Ti、Al、Nb 等元素，存在明显的 γ' 溶解层，也称为氧化影响区 (oxygen affected zone, OAZ)^[11,16]。WZ-A3 和 FG96 氧化过程如图 10a、10b 所示。

FG97 的氧化过程则与 WZ-A3 和 FG96 不同，氧化初期，合金中的 Ti 和 Cr 向外扩散并与 O 结合，但由于 Ti 和 Cr 的含量较低，仅在表面形成“孤

岛”状氧化物颗粒。此时，合金中的 Al 向外扩散并与向内扩散的 O 相遇并迅速反应生成连续致密的 Al_2O_3 氧化层。随着氧化时间和温度的增加， Al_2O_3 氧化层厚度也随之增加，进一步阻隔了 O 的内扩散。由于 Al、Ti、Cr 元素的扩散和消耗，内层同样形成了明显元素贫化的 OAZ。 Al_2O_3 氧化层的形成有效阻止了 Ti 和 Cr 的持续扩散，因此即使在 1000 °C 的高温下，FG97 合金表面的 TiO_2 氧化物始终保存“孤岛”状而未形成层状，仅随时间增加而尺寸变大，氧化过程如图 10c 所示。

在氧化温度 815~1000 °C 下，3 种合金的氧化动力学曲线均呈抛物线型，如图 1 所示，表明氧化层的生长速率与厚度呈反比，合金表面氧化层的厚度与抗氧化性直接相关，氧化层的生长速率由合金中元素的

扩散速率决定^[17]。氧化初期合金中 Ti 快速扩散并在短时间内生成 TiO₂，由于 TiO₂ 容易脱落无法起到较好的保护作用，次表层也快速形成 Cr 和 Ti 的混合双相氧化层，表现为氧化增重迅速增加，随氧化时间的延长，合金表面生成 Cr₂O₃ 等较致密的氧化层后，明显降低了合金进一步氧化的速率^[18-20]。WZ-A3 和 FGH96 合金在 815 和 900 °C 氧化 200 h，表面形成的 Cr₂O₃ 层较致密，但在 1000 °C 下 Cr₂O₃ 层出现了明显孔洞，FGH96 的孔洞尺寸更大数量更多，如图 5g 和 5h 所示。当氧化温度升高至 1000 °C 时，通过消耗 Cr₂O₃ 生成气态 CrO₃ 和尖晶石相 NiCr₂O₄，气态 CrO₃ 挥发则形成了孔洞^[10]。多孔性还会增加氧的扩散速率，使氧化铝可以在更深的位置形成^[21]。因此，在该温度下，WZ-A3 和 FGH96 的氧化速率分别升高至 0.159 和 0.181 g·(m²·h)⁻¹，不再具有完全抗氧化性。从抗氧化性考虑，两合金的最高使用温度不应超过 1000 °C。

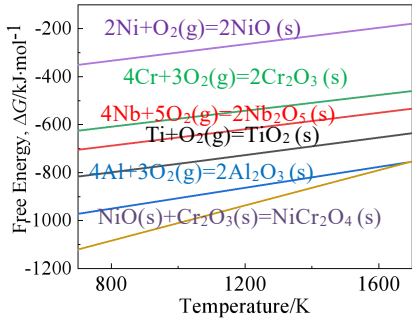


图 9 氧化反应的自由能
Fig.9 Free energy of oxidation reaction

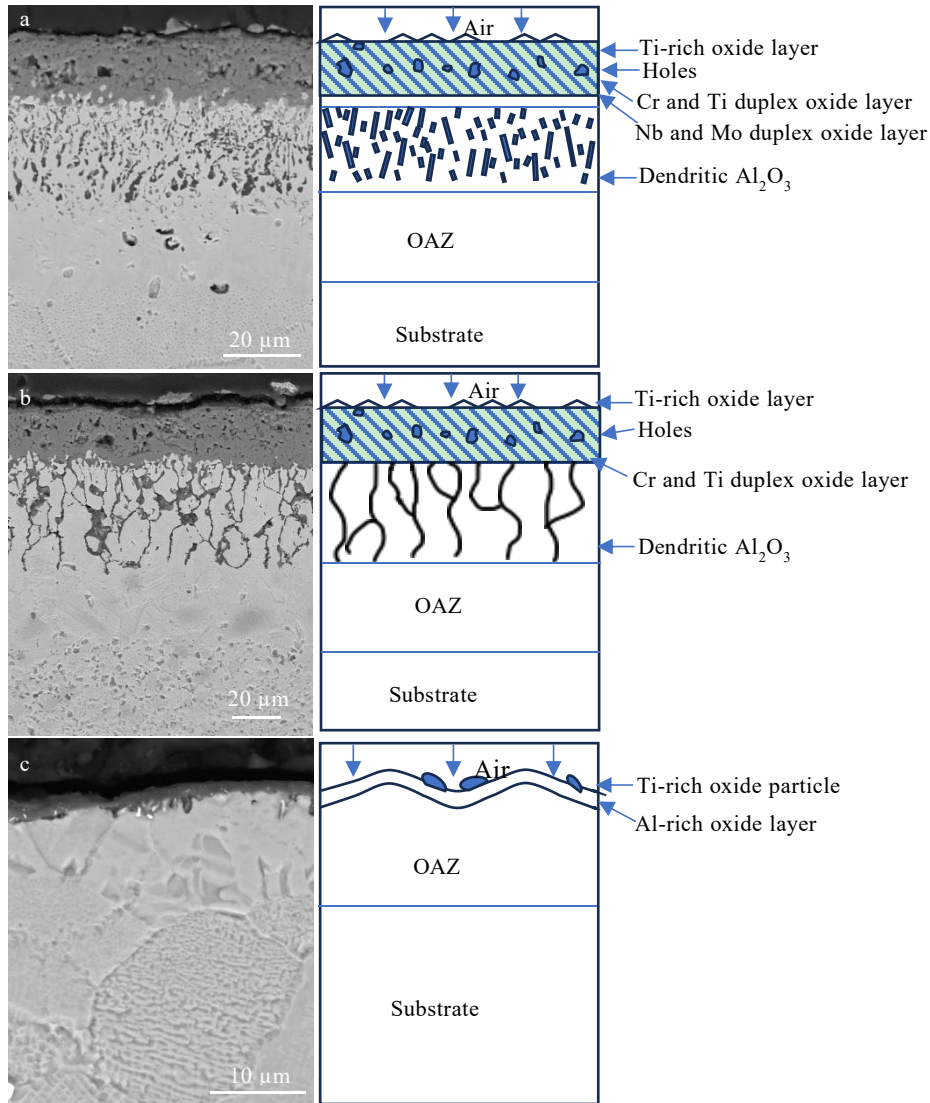


图 10 合金的氧化过程示意图
Fig.10 Schematic diagrams of alloys during the oxidation process: (a) WZ-A3, (b) FGH96, and (c) FGH97

3.2 合金元素对抗氧化性能的影响

WZ-A3、FGH96 和 FGH97 这 3 种合金的抗氧化性存在差异，主要受不同合金元素的扩散所影响。多组分合金的复杂性使合金元素对抗氧化性能的影响也较复杂。

镍基合金的抗氧化性主要以形成保护性氧化层而体现，Al 和 Cr 作为镍基合金最重要的抗氧化元素，形成的保护层一类以 Cr_2O_3 为主，一类以 Al_2O_3 为主。形成 Al_2O_3 保护层的合金具有较高的抗高温氧化性。形成 Cr_2O_3 的合金抗高温氧化性则较差，使得该类合金在高温下的使用受到限制。研究认为， Al_2O_3 层的形成取决于合金成分与浓度等，合金中 Al 含量不足时，Al 会在合金中被氧化，即内氧化；当合金中 Al 含量足够多时，则会形成外部连续的 Al_2O_3 氧化层，即外部氧化^[22-23]。要形成连续的 Al_2O_3 层，Al 含量应达到 5%~7%（质量分数）^[22,24]。3 种合金中，FGH97 的 Al 元素含量最高，为 5.1%；WZ-A3 为 3.0%；FGH96 最少，为 2.2%；FGH97 满足 Al 外部氧化、表面形成致密且连续 Al_2O_3 层的条件，FGH96 和 WZ-A3 中 Al 含量较低则在内层形成树枝状非致密 Al_2O_3 层。FGH97 合金在温度 815~1000 °C 范围内，表面形成了致密的 Al_2O_3 ，氧化速率保持在低于 $0.01 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 的水平，致密连续的氧化层显著提高了合金的抗氧化性^[25]，如图 1 所示。结果与文献[26]中一种镍基单晶高温合金氧化试验的研究类似，合金内表面形成的致密 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护层，起到了良好氧化保护作用， Al_2O_3 在 950 °C 以上的温度下不会蒸发，结构非常稳定，有效阻隔了 Ti、Cr 等元素的向外扩散，因此使合金表现出了优异的抗氧化性。

Cr_2O_3 的有效保护温度高达 871 °C (1600 °F)，高于此温度 Cr_2O_3 变得不稳定。FGH96 中 Cr 含量（质量分数）为 16%，比 WZ-A3 高了 3%，2 种合金经过 815 °C 高温氧化后，FGH96 表面形成的致密 Cr_2O_3 比 WZ-A3 更厚，如图 5a 和 5b 所示。在 1000 °C 时 Cr_2O_3 的稳定性变差，部分 Cr_2O_3 因 CrO_3 的挥发而流失，在氧化层中留下孔洞，多孔性增加了氧的扩散速率，此时 Al_2O_3 可以在更深的位置形成，如图 5g 和 5h，与 Park 等^[21]的试验结果类似。

经氧化后，FGH96 和 WZ-A3 最外层均为 TiO_2 ，且随着氧化温度的升高颗粒明显长大，FGH97 表面仅形成孤岛状 TiO_2 颗粒，这与合金中 Ti 含量密切相关，FGH96 和 WZ-A3 合金中 Ti 含量（质量分数）为 3.7%，FGH97 含量仅为 1.8%。 TiO_2 与基体连接非

常不牢固，极易脱落。原因在于在氧化冷却阶段由于氧化层与基体热膨胀系数的不匹配导致内部存在较大的残余压应力导致。 TiO_2 的无序生长会在界面处形成空洞或孔洞，从而导致基体合金氧化皮萌生裂纹或剥落。这些合金的最外层由分散的 TiO_2 颗粒组成，这些颗粒通过元素扩散被输送到合金-空气界面。Ti 和 Cr 在早期氧化阶段迅速迁移到表面并与氧反应从而被氧化^[27]。

Nb 通过降低氧在合金中的溶解度促进 Cr_2O_3 层的形成，并促进氧化物的形核来提高合金的抗氧化性^[9,17,28]。WZ-A3 中 Nb 含量（质量分数）为 1.2%，FGH96 仅为 0.7%，由图 5 中可见，WZ-A3 在氧化层中部形成了 Nb_2O_5 层，在图 6 中未见 FGH96 中 Nb 的富集，可认为 Nb 含量较多一定程度消耗了合金中向内扩散的 O，起了阻碍 O 向内扩散的作用。FGH97 中 Nb 含量更高，达到 2.6%（质量分数），但由于外层致密的 Al_2O_3 层把 O 牢牢隔离在外，因此内层未发生 Nb 的氧化。

FGH96 和 FGH97 作为二代合金未添加 Ta，三代合金 WZ-A3 中添加 1.0%（质量分数）的 Ta 以平衡综合力学性能并降低 TCP 相的析出倾向。Ta 在高温合金中抗氧化性的作用研究并不多，Shi 等^[29]发现 Ta 会阻碍 Ti 的向外扩散，形成的 TaO_2 填充在 Cr_2O_3 层内部空隙，提高了 Cr_2O_3 氧化层密度，且 Ta 还能抑制内部 Al_2O_3 氧化物的粗化，进一步提高合金的抗氧化性。图 5g 中 WZ-A3 内层树枝状 Al_2O_3 呈细小树枝状和点状分布，图 5h 中 FGH96 中 Al_2O_3 则呈现连续长条状分布，WZ-A3 中添加 Ta 元素在一定程度增加了合金的抗氧化性。

4 结 论

1) 在 815 和 900 °C 时，3 种合金均为完全抗氧化级，在 1000 °C 时，WZ-A3 为抗氧化级，FGH96 为次抗氧化级，FGH97 仍为完全抗氧化级。3 种合金服役温度均在 900 °C 以下，因此 3 种合金在工作温度范围内抗氧化性能优异。

2) WZ-A3 和 FGH96 经 1000 °C 氧化后，氧化层结构类似，最外层为 TiO_2 ，中间层为 Cr_2O_3 +少量 TiO_2 的混合层，最内层为树枝状 Al_2O_3 ；与 FGH96 不同，WZ-A3 在中间层和最内层的分界处还存在 Nb 和 Mo 元素的富集。FGH97 氧化层结构相对简单，经 1000 °C 氧化后，表面形成连续致密的 Al_2O_3 层，外表面存在孤岛状 TiO_2 。由于氧化消耗了部分合金元素，3 种合金均形成了一定厚度的氧化影响区。

3) 合金的抗氧化性主要受元素的扩散所影响。FGH97 中 Al 含量较高, 在表面形成致密的 Al_2O_3 层, 有效阻隔了其他合金元素向外扩散, 使合金表现出优异的抗氧化性。WZ-A3 和 FGH96 中 Al 含量相对较低, 形成的树枝状 Al_2O_3 无法有效地形成隔离保护, 且 Cr_2O_3 氧化层在高温下挥发, 破坏了氧化层的致密度。WZ-A3 中 1.0% Ta 和 1.2% Nb (质量分数) 的添加在一定程度提高了合金的抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Hu Benfu(胡本芙), Liu Guoquan(刘国权), Jia Chengchang(贾成厂) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2007(2): 6
- [2] Zhang Guoqing(张国庆), Zhang Yiwen(张义文), Zheng Liang(郑亮) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(9): 12
- [3] Zhang Ming(张明), Liu Guoquan(刘国权), Wang Hao(王浩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(10): 3258
- [4] Gayda J, Gabb T P, Kantzos P T. *Superalloys 2004*[C]. Champion: TMS, 2004: 323
- [5] Gabb T P, Sudbrack C K, Draper S L *et al. NTRS-NASA Technical Reports Server*[R]. Hanover: NASA, 2013
- [6] Gabb T P, Gayda J, Telesman J *et al. NTRS-NASA Technical Reports Sener*[R]. Hanover: NASA, 2005
- [7] Zhang Yiwen(张义文), Liu Jiantao(刘建涛), Jia Jian(贾建) *et al. Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2022, 32(1): 1
- [8] Yang Jian(杨健), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(1): 71
- [9] Miller C F, Simmons G W, Wei R P. *Scripta Materialia*[J], 2000, 42(3): 227
- [10] Evans J L. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2010, 19(7): 1001
- [11] Zheng L, Zhang M, Dong J. *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(24): 7510
- [12] Xu He(徐鹤), Wang Yi(汪煜), Liu Delin(刘德林) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2023, 51(4): 122
- [13] Chen Huanming(陈焕铭), Hu Benfu(胡本芙), Zhang Yiwen(张义文) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2002, 16(11): 17
- [14] Xiong Jiangying(熊江英), Long Anping(龙安平), Xiao Lei(肖磊) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2022, 51(6): 22
- [15] Klower J, Brill U, Heubner U. *Intermetallics*[J], 1999, 7(10): 1183
- [16] Liu F J, Zhang M C, Dong J X. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2007, 20(2): 102
- [17] Zheng J, Hou X M, Wang X B *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 322
- [18] Yu S Y, Zhan X, Liu F *et al. Journal of Alloys Compounds*[J], 2022, 904: 194071
- [19] Xie Leipeng(解磊鹏), Sun Wenyao(孙文瑶), Chen Minghui(陈明辉) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(8): 992
- [20] Li Y T, Li T, Li W *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 222: 111415
- [21] Park S J, Seo S M, Yoo Y S *et al. Materials*[J], 2019, 12(18): 2934
- [22] Park S J, Seo S M, Yoo Y S *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 90: 305
- [23] Zhao W, Gleeson B M. *Oxidation of Metals*[J], 2015, 83(5-6): 607
- [24] Halem N, Abrudeanu M, Petot-Ervas G. *Materials Science Engineering B*[J], 2011, 176(13): 1002
- [25] Wang Yonggang(王勇刚), Liu Hejian(刘和剑), Dong Yijun(董逸君) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2154
- [26] Li M H, Sun X F, Li J G *et al. Oxidation of Metals*[J], 2003, 59(5): 591
- [27] Gao S, He B, Zhou L Z *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 170: 108682
- [28] Weng F, Yu H J, Wan K *et al. Journal of Materials Research*[J], 2014, 29(21): 2596
- [29] Shi Z X, Li J R, Liu S Z. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(3): 534

Oxidation Behavior of Different Powder Metallurgy Nickel-Based Superalloys

Xiong Jiangying^{1,2}, Yin Chao², Zou Zhihuan^{1,3}, Wu Jing³, Yang Jinlong^{1,3}, Huo Hongguang⁴

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Shenzhen Wedge Central South Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518000, China)

(3. Shenzhen Wedge Aviation Technology Co., Ltd, Shenzhen 518000, China)

(4. Unit 93145 of the Chinese People's Liberation Army, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Three nickel-based powder superalloys FGH4113A (WZ-A3), FGH96 and FGH97 were subjected to oxidation tests in air at 815, 900 and 1000 °C. The oxidation dynamics curve of the alloys at different temperatures was determined by static mass gain method and the oxidation resistance was evaluated. The surface and cross-sectional morphology, composition and structure of specimens were analyzed by XRD, SEM, EDS after oxidation tests. The results show that three alloys are completely antioxidant grade at 815 and 900 °C. WZ-A3, FGH96 and FGH97 are antioxidant grade, secondary antioxidant grade and complete antioxidant grade, respectively at 1000 °C. The oxide layers of WZ-A3 and FGH96 alloys are similar after oxidation at high temperature of 1000 °C, which consist of an outermost layer TiO₂, a middle mixed layer of Cr₂O₃ and a small amount of TiO₂ and an innermost layer of dendritic Al₂O₃. There is the enrichment of Nb and Mo elements at the boundary between the middle and the innermost layer for WZ-A3. The difference in oxidation properties of the three alloys is related to Al content. Al content in FGH97 is high, and the formation of a dense Al₂O₃ layer on the surface can effectively block the outward diffusion of other alloying elements after oxidation at 1000 °C, so the FGH97 exhibits excellent oxidation resistance. Al content is low in WZ-A3 and FGH96 and the dendritic Al₂O₃ layer formed can not effectively form isolation. After the Cr₂O₃ reaction, it evaporates to form holes, which destroys the density of the oxide layer at high temperature. The additions of 1.0wt%Ta and 1.2wt%Nb can improve the oxidation resistance of WZ-A3 alloy to a certain extent.

Key words: nickel-based superalloys; oxidation resistance; oxidation behavior; oxidation layer

Corresponding author: Yang Jinlong, Ph. D., Shenzhen Wedge Aviation Technology Co., Ltd, Shenzhen 518000, P. R. China, Tel: 0086-755-82799717, E-mail: yangjinlong0419@csu.edu.cn