

两种新型低铼单晶高温合金的高温氧化行为

崔金艳^{1,2}, 张建庭^{1,2}, 王志申³, 段方苗³, 李维明³

(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 中国联合重型燃气轮机技术有限公司, 北京, 中国 100016)

摘 要: 为满足先进燃气轮机叶片的需求, 开发低成本、高性能镍基单晶高温合金已成为一种趋势。本工作对比研究了两种新型低 Re 单晶高温合金 A1、A2 与商用 DD5 合金在 1100℃ 循环氧化 100 h 的氧化行为。采用静态增量法评价了合金的抗氧化性, 利用 XRD、SEM 及 EDS 系统分析了合金的氧化动力学、氧化产物演变及氧化层结构。结果表明: A1 合金表面形成了约 7 μm 厚的连续致密 Al₂O₃ 层, 氧化增重最低 (平均氧化速率 $\bar{K}'=0.0081 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$), 氧化皮剥落量最小 ($\bar{G}'=0.28 \text{ g}/\text{m}^2$), 抗氧化性能更优。A2 合金因 Cr 含量不足 (6.5%), NiO 和尖晶石优先形成并主导氧化路径, 形成疏松混合氧化层, 内层形成不连续的 Al₂O₃, 氧化皮严重剥落 ($\bar{G}'=15 \text{ g}/\text{m}^2$), 抗氧化性能较差。DD5 合金虽 Cr 含量 (7%) 较高, 但因没有 Hf 等元素协同调控, 高 Re 含量 (3%) 的 DD5 内层未形成连续 Al₂O₃, 并出现内氮化, 抗氧化性能介于两者之间。合金元素对不同合金氧化过程的协同作用, 使得三种合金具有不同的氧化机制。

关键词: 低 Re 镍基单晶高温合金; 高温氧化; 抗氧化性; 氧化机制; 合金元素

中图分类号: TG132.3 +3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2017)0?-0???-0?

镍基单晶高温合金具有优异的高温蠕变性能、抗氧化性能与组织稳定性, 是制备先进航空发动机和燃气轮机高压涡轮叶片等热端部件的首选材料。为使单晶合金获得更高的承温能力, 大量难熔元素, 如 W、Mo、Ta、Re、Ru 等, 被加入合金中以增强固溶强化效果^[1, 2], 这推动了镍基单晶高温合金从第 1 代发展至第 6 代^[3-9]。然而, 在燃机单晶高温合金热端部件的服役过程中, 单晶高温合金长期承受高温循环载荷以及燃气腐蚀, 在确保其高温强度和蠕变抗力的同时, 还应重点关注其氧化行为。长期氧化会造成材料表面退化, 导致局部应力集中, 引起裂纹萌生扩展, 易发生材料早期失效, 从而造成严重后果^[10]。

目前, 先进燃气轮机叶片商用单晶高温合金主要为第 2 代单晶高温合金 Rene N5 (国内牌号为 DD5)^[11]。由于燃气轮机叶片尺寸大, 高含量难熔元素极大增加了叶片铸造难度和成本, 因此, 燃气轮机用单晶高温合金正逐渐向低成本高性能方向发展。国内外研制了诸如 Rene N500/N515^[12]、CMSX-7/8^[13]、MC2/D2^[14]、DD98^[15]等以 W、Ta、Mo 代 Re, 协同调节 Al、Cr 的第 2 代单晶高温合金。这些合金元素均会影响合金的抗氧化性, 且对氧化性能的作用不同, 合金元素的协同作用将随着元素含量的变化而变化。Al 和 Cr 元素是致密氧化膜

Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的形成元素, Cr 和 Al 的含量不同, 发生氧化反应的机制也不相同^[16-18]。常等^[19]发现 Re 可以提高合金中 Cr 的活度, 使氧化膜中 Cr₂O₃ 的含量增加, 加快 Al 的选择性氧化, 促进合金氧化膜内部连续 Al₂O₃ 层的形成, 抑制合金内部氮化物的生成, 提高长期氧化下氧化膜的稳定性。Shi 等^[20, 21]研究认为 Ta 通过抑制 Ti 的向外扩散、抑制内部 Al₂O₃ 粗化、形成的 TaO₂ 填充在 Cr₂O₃ 层空隙内等方式提高合金的抗氧化性。王等人^[22]在研究 W 对第三代单晶高温合金抗氧化性能的影响时发现, 随着 W 含量增加, 氧化增重和氧化层剥落增加。Qin 等^[23]发现合金氧化行为会随着 Mo 含量发生改变, Mo 含量提高会加剧氧化过程中的挥发行为。以往针对单晶高温合金氧化性研究多针对高 Re 合金, 降 Re 后的低成本高性能合金的抗氧化性研究鲜少报道。

中国重燃联合本团队研发了低 Re 第 2 代镍基单晶高温合金 A1 和 A2^[24], 其高温强度与 Rene N5 相当, 但合金设计思路不同, 其高温抗氧化性仍缺乏研究。本工作对比研究了设计的两种新型合金 A1、A2 与 DD5 在 1100℃ 下的氧化行为, 分析了合金的氧化动力学及合金元素对氧化机制的影响, 通过研究, 不仅可以为低 Re 单晶高温合金抗氧化性的设计提供更多参考, 也可为新型合金的实际应用提供更多数据支持。

收到初稿日期:

基金项目: 新一代重型燃气轮机用单晶高温合金成分设计及性能验证(159001JX0120250022)

作者简介: 崔金艳, 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: 0755-88602381, E-mail: cuijy@wedge.com.cn

1 实验方法

实验材料为中国重燃联合万泽中南研究院研发的新型低铈第二代单晶高温合金及对比材料 DD5，三种合金的名义化学成分如表 1 所示。采用螺旋选晶法在 VIDE-25D 真空感应定向凝固炉中制备[001]取向的单晶试棒，试棒取向偏离角小于 10°。对单晶试棒进行固溶热处理和三级时效处理，流程示意图如图 1 所示。

表 1 合金名义化学成分（质量分数，%）

Table 1 Nominal chemical compositions of alloy (mass fraction, %)

	Al	Ti	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Hf	Ni
A1	6	0.7	8	9	0	8.5	7	0.5	0.15	Bal.
A2	6	0.7	6.5	9	0	9	8	0.7	0.15	Bal.
DD5	6.2	0	7	7.5	1.45	5	7	3	0	Bal.

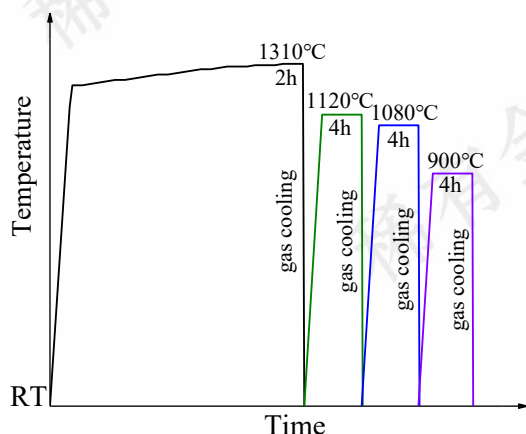


图 1 热处理工艺图

Fig.1 Schematic of the heat treatment

在热处理态试棒上取直径 10 mm，高度 20 mm 的圆柱试棒，加工至试棒表面粗糙度 $Ra < 0.5 \mu m$ ，用游标卡尺测量尺寸，并计算表面积。试样经超声清洗后烘干，于干燥皿中静置。为避免实验过程中坩埚重量变化对氧化结果造成影响，将刚玉坩埚放入 1150 °C 马弗炉中烘烤，5 h 后取出冷却，于干燥箱内静置 1 h 后使用精度为 0.1 mg 的电子天平称取重量，每个试样称量 5 次，取平均值，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，直至前后两次称重结果差值 $< 0.2 \text{ mg}$ 。将试样置于坩埚内，进行称重，取 5 次结果的平均值记为初始质量 m_0 。称重后，将装有试样的坩埚置于 GWL-1400 °C 高温自动升降炉中，进行 1100 °C 循环氧化试验。在 1100 °C 条件下，每保温 25 h 后，取出坩埚并及时盖上坩埚盖，防止氧化皮飞溅，之后将坩埚置于静态空气中冷却 30 min 后，将装有试样的坩埚放进干燥器内静置 1 h 后称重，每个试验点称量 5 次，平均值记为 m_t ，该氧化时长下的氧化增重为 $\Delta m = m_t - m_0$ 。称量结束后将坩埚重新

放置于自动升降炉内，待炉温升至 1100 °C 后，开始计时，进入下一周期实验，直至完成 100 h 氧化循环。氧化循环的温度和时间选择参考了先进燃机热端部件未来服役环境的更高温度要求、典型单晶高温合金常见的氧化测试条件以及 HB 5258-2000 中高温合金抗氧化评级基准时长。

使用 Nikon SMZ1270 体视显微镜对氧化 100 h 的样品进行表面宏观形貌观察，采用配置有 Bruker Xflash 6160 129 eV 能谱探头(EDS)的 Carl Zeiss Sigma300 场发射扫描电镜(SEM)进行样品表面和纵截面氧化层形貌观察。采用 Bruker D8 Discover 射线衍射仪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 α 射线，扫描速率 5 °/min，扫描范围为 10~90°。利用 Jade 软件对测试数据进行分析。

2 实验结果

2.1 氧化性能

实验合金在 1100 °C 下循环氧化 100 h 后的增重曲线如图 2 所示。由图可知，A1 合金在 25 h 内快速氧化，25 h 后氧化速率逐渐降低，75 h 后进入稳态。25 h 内，A2 合金也出现快速氧化，25 h 后虽然氧化速率降低，但并未进入稳态。对比 A1 和 A2 合金的增重曲线，0~25 h，A1 合金的单位面积氧化增重显著高于 A2，这是因为在初期的瞬态氧化阶段离子扩散剧烈，表面除了形成分散的氧化产物外，A1 合金中较高的 Cr 含量（8%）也有有效地促进了合金中 Al 元素的选择性氧化，在初期快速形核并生长连续 Al_2O_3 保护层（见后文图 4 和表 2），表现出更高的初期增重。25~70 h，A1 合金因形成连续 Al_2O_3 层，氧化速率快速下降；而 A2 合金因缺乏连续保护层，氧化速率反而高于 A1 合金，但由于 0~25 h 阶段 A1 合金的增重较大，A2 合金在 25~70 h 阶段的较高氧化速率仅能缩小差距而未能反超。因此，在整个 0~70 h 时间段内，A2 的累计氧化增重均略低于 A1。75 h 后，A2 合金的单位面积增重高于 A1 合金。DD5 较另两种合金呈现较高的单位面积增重，虽然其氧化速率在 50 h 后进一步降低，但始终未进入稳态。经历相同的氧化时间，A1、A2 合金的氧化增重明显小于 DD5。

依据 HB 5258-2000 规定，通过平均氧化速率 $\bar{K}$ 和平均氧化皮脱落量 $\bar{G}$ 两者中较低者对合金抗氧化性进行评级。在 1100 °C 条件下，A1、A2 及 DD5 合金的 $\bar{K}$ 分别为 0.0081、0.0163、0.0137 g/(m²·h)，均小于 0.1 g/(m²·h)，均属于完全抗氧化级别； $\bar{G}$ 分别为 0.28、15、7.1 g/m²，分别为完全抗氧化 ($< 1 \text{ g/m}^2$)、次抗氧化 ($> 10 \text{ g/m}^2$) 和抗氧化级别 (1~10 g/m²)。综上，1100 °C/100 h 条件下三种合金的抗氧化性为 A1 > DD5 > A2。

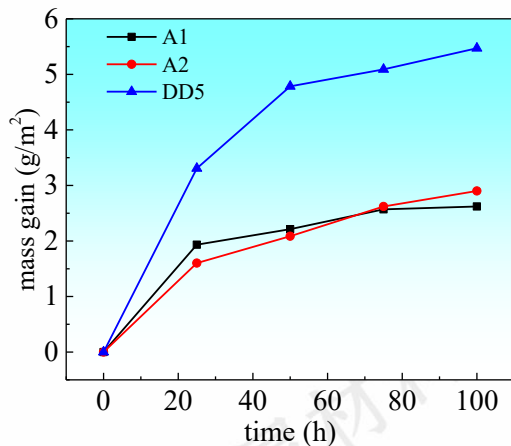


图2 氧化增重曲线

Fig.2 Curves of mass gain vs oxidation time within 100 h at 1100 °C

2.2 合金表面氧化物产物分析

图3为三种合金在1100 °C下氧化100 h后表面氧化产物的XRD谱。A1合金的主要氧化物为 Al_2O_3 ，同时伴有少量 TaO_2 、 TiO 和尖晶石 $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 。A2合金的表面氧化产物出现了较大不同， Al_2O_3 峰明显减少，出现明显的 NiO 、尖晶石 NiCr_2O_4 和 NiTa_2O_6 。而DD5合金的XRD图谱与A2合金相似，除了A2合金中出现的产物，还检测到尖晶石 $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 以及 Cr_2O_3 。

A1合金表面氧化产物演变如图4所示，表面氧化产物的成分见表2。由图4(a)可知A1合金表面呈现出较为连续的氧化层。对4(a)中连续的氧化层表面进行放大观察，结果如图4(b)。结合表2中的成分分析，判断连续氧化产物A为 Al_2O_3 ，在连续的 Al_2O_3 上分布有零散的尖晶石 $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ （B位置），另有一层 Al_2O_3 （C位置）被尖晶石围绕，但较连续覆盖在表面的 Al_2O_3 尺寸更大，且呈松散状态，并未形成致密的氧化膜，O原子可通过间隙向内扩散。此外，在连续的 Al_2O_3 表面还

发现大量白色的氧化物 TaO_2 和 TiO （D位置）。

A2合金表面氧化产物演变见图5，表面氧化产物成分见表3。由图5(a)可知，A2合金表面可见脱落程度不同的深灰色氧化产物A，位于A之下的浅灰色氧化产物，以及大面积灰白色产物。对样品表面氧化膜的边缘区域（图5(a)中黄色方框）进行观察，结果见图5(b)。由上至下依次可见不同的氧化产物B~G。结合表3的成分分析结果，可初步判断最表面A物相由 $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 NiCr_2O_4 复杂尖晶石组成，下方形成颗粒状氧化物B，经成分分析为 NiO ，组织疏松。在 NiO 下方发现 NiCr_2O_4 和 $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 尖晶石， $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 含量可能较低，未在XRD谱上体现。随着O元素继续向下扩散，与难熔元素Ta发生氧化反应，生成 NiTa_2O_6 尖晶石，继续向内扩散形成 Al_2O_3 ，形成的 Al_2O_3 并不连续，O进入基体，与基体中的Al、Ti等继续发生反应，生成孤岛状的 Al_2O_3 及 TiO 。由于上层存在较多的其它氧化产物，且 TiO 较少，未在XRD谱上体现。

DD5合金表面氧化产物的演变见图6，表面氧化产物的成分见表4。由图6(a)可知，DD5合金表面的氧化产物有不同程度的脱落，对位置1和位置2进行放大观察，结果分别为图6(b)和图6(c)。结合表4的成分分析可知在DD5合金最表面形成了 $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 NiCr_2O_4 混合尖晶石，脱落的尖晶石为O元素向内扩散提供了条件，在下方形成了颗粒状氧化物B，经成分分析为 NiO ，其存在明显孔隙，下层继续氧化，发现 NiCr_2O_4 、 $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 NiTa_2O_6 尖晶石以及 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 氧化物。在图6(c)中可见裸露基体（产物F），随着O元素继续向下扩散，继续与基体中的Al、Cr、Co反应形成 Al_2O_3 和 $(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 NiCr_2O_4 尖晶石。

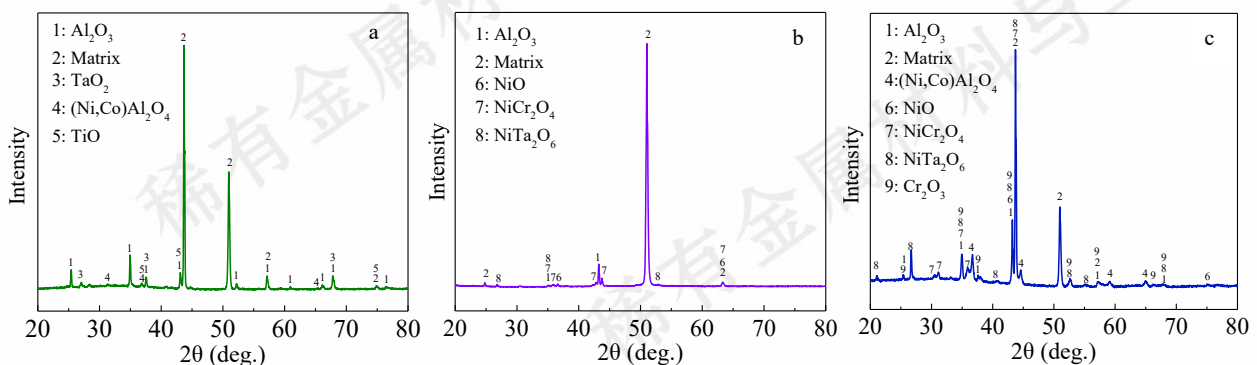


图3 合金经1100 °C/100 h氧化后的表面XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of the surface of alloys after oxidation for 100 h at 1100 °C: (a) A1, (b) A2, and (c) DD5

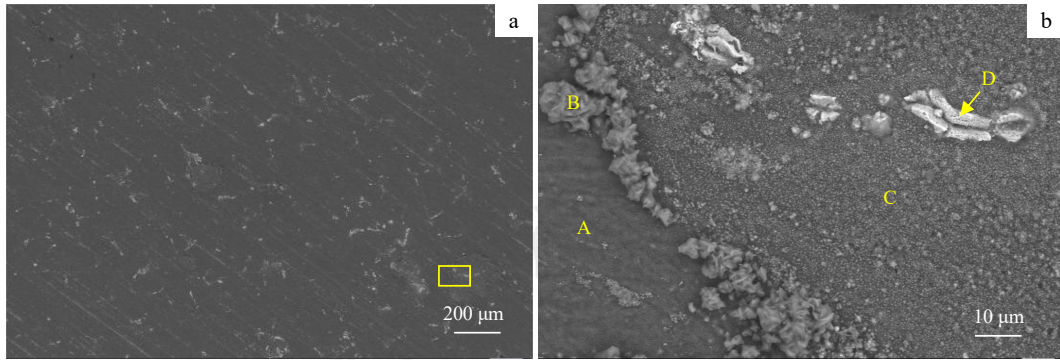


图4 A1 经 1100 °C/100 h 氧化后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of A1 after oxidation for 100 h at 1100 °C: (a) low-magnification view, (b) high-magnification view of the marked area in (a)

表 2 合金 A1 表面氧化产物的 EDS 化学成分分析 (质量分数)

Table 2 Chemical compositions of surface oxidation products of alloy A1 analyzed by EDS (wt.%)

Oxidation Product	Lable	O	Al	Ni	Cr	Co	Ti	Ta	W
Al ₂ O ₃	A	32.54	62.80	2.13	1.91	-	0.62	-	-
(Ni,Co)Al ₂ O ₄	B	35.07	46.44	13.38	0.94	3.31	0.84	-	-
Al ₂ O ₃	C	34.97	59.14	1.34	3.62	-	0.93	-	-
TaO ₂ +TiO	D	18.88	5.09	3.85	0.80	-	5.23	66.15	-

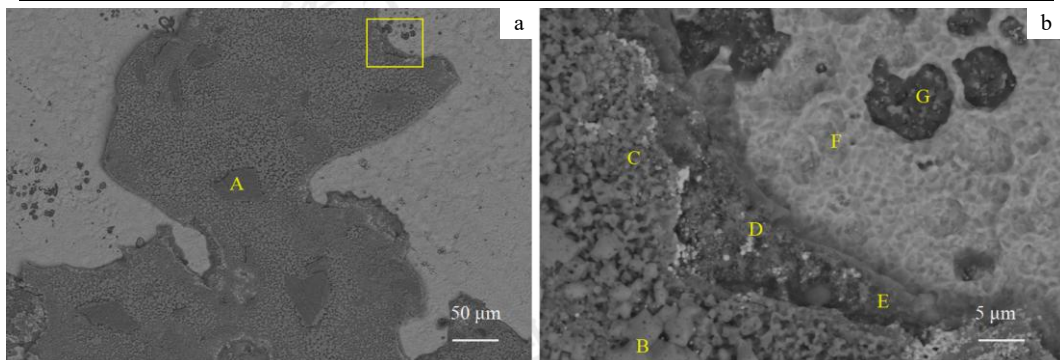


图 5 A2 经 1100 °C/100 h 氧化后的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of A2 after oxidation for 100 h at 1100 °C: (a) low-magnification view, (b) high-magnification view of the marked area in (a)

表 3 合金 A2 表面氧化产物的 EDS 化学成分分析 (质量分数)

Table 3 Chemical compositions of surface oxidation products of alloy A2 analyzed by EDS (wt.%)

Oxidation Product	Lable	O	Al	Ni	Cr	Co	Ti	Hf	Ta	W	Re
(Ni,Co)Al ₂ O ₄ +NiCr ₂ O ₄	A	21.03	21.89	33.54	12.67	8.69	0.55	-	-	-	-
NiO	B	16.44	-	76.41	3.52	4.98	-	-	-	-	-
NiCr ₂ O ₄ +(Ni,Co)Al ₂ O ₄	C	20.06	8.96	20.47	35.56	13.2	1.21	-	-	-	-
NiCr ₂ O ₄ +(Ni,Co)Al ₂ O ₄ +NiTa ₂ O ₆	D	22.48	16.06	26.79	21.08	9.03	1.23	-	3.33	-	-
Al ₂ O ₃ +(Ni,Co)Al ₂ O ₄	E	31.57	46.81	15.17	2.28	2.51	1.66	-	-	-	-
Matrix	F	-	3.84	58.88	9.65	11.54	0.33	0.08	5.75	9.64	0.3
Al ₂ O ₃ +TiO	G	37.18	51.52	2.67	0.71	0.51	5.48	-	1.92	-	-

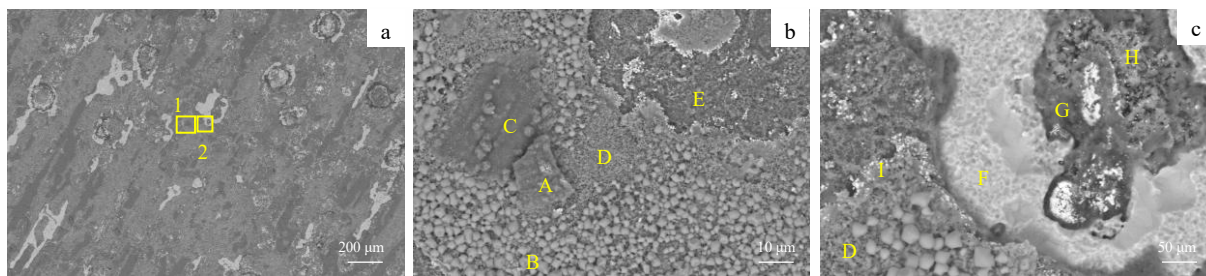


图 6 DD5 合金经 1100 °C/100 h 氧化后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of DD5 after oxidation for 100 h at 1100 °C: (a) low-magnification view, (b,c) high-magnification views of marked areas 1 and 2 in (a)

表 4 合金 DD5 表面氧化产物的 EDS 化学成分分析 (质量分数)

Table 4 Chemical compositions surface oxidation products of DD5 analyzed by EDS (wt.%)

Oxidation Product (estimate)	Lable	O	Al	Ni	Cr	Co	Ta	W	Mo	Re
(Ni,Co)Al ₂ O ₄ +NiCr ₂ O ₄	A	18.91	22.82	38.44	12.31	6.56	0.95	-	-	-
NiO	B	16.76	0.5	75.59	2.66	3.27	1.21	-	-	-
Al ₂ O ₃ +(Ni,Co)Al ₂ O ₄	C	26.98	34.09	30.29	3.46	4.02	1.16	-	-	-
NiCr ₂ O ₄ +(Ni,Co)Al ₂ O ₄ +Cr ₂ O ₃	D	19.52	7.66	22.5	37	10.23	2.94	-	-	-
Al ₂ O ₃ +(Ni,Co)Al ₂ O ₄	E	27.24	27.9	30.51	7.98	4.85	1.5	-	-	-
Matrix	F	-	3.67	63.59	9.72	9.14	5.08	5.14	1.65	2.01
Al ₂ O ₃ +(Ni,Co)Al ₂ O ₄	G	27.77	40.36	26.99	2.51	22.37	-	-	-	-
(Ni,Co)Al ₂ O ₄ +NiCr ₂ O ₄	H	30.45	24.67	24.03	14.36	4.04	2.45	-	-	-
NiCr ₂ O ₄ +(Ni,Co)Al ₂ O ₄ +Cr ₂ O ₃ +NiTa ₂ O ₆	I	25.77	6.05	19.15	25.23	6.83	16.96	-	-	-

2.3 合金氧化层演变

图 7 为 3 种合金经 1100 °C 氧化 100 h 后的纵截面形貌, 氧化层存在明显分层。A1 合金的氧化层厚度约 7 μm, 氧化产物分层明显, 内层氧化产物呈连续分布, 边界较平直。合金 A2 和 DD5 的氧化层厚度差异较小, 约 10 μm, 这两种合金均未形成连续的氧化层, 且氧化层起伏不平。DD5 合金内部还观察到细条状氧化物。

对 3 种合金在 1100 °C 下氧化 100 h 后的氧化层进行 EDS 元素面扫描, 结果如图 8~10 所示, 结合 XRD 及表面氧化产物对纵向氧化层的氧化类型进行判别。由图 8 可知, A1 合金的氧化层大致分为 2 层, 上层为不连续分布的白色相和灰色相混合组成, 下层为连续氧化层组成。结合 XRD 和表 2 及图 8 的元素富集结果分析, 上层白色相为富含 Ta、Ti 的 TaO₂ 和 TiO, 灰色相为富含 Ni、Co 及 Al 元素的 (Ni,Co)Al₂O₄; 下层为连续分布的 Al₂O₃,

在与基体接触的 Al₂O₃ 中还观察到了少量 Hf 的氧化物。A2 合金纵截面氧化层的元素分布如图 9 所示, 氧化层可分为 3 层, 结合 XRD 和表 3 结果分析: 第①层为富集 Ni 元素的 NiO; 第②层可见明显的 Cr、Co、Ta、Al 富集, 以及微量的 Ni 富集, Cr、Co 元素的富集程度从上至下逐渐降低, Ta 先增加后降低, Al、Ni 元素逐渐增加, 该层的氧化产物主要由 NiCr₂O₄、NiTa₂O₆ 和 (Ni,Co)Al₂O₄ 混合尖晶石构成; 第③层为 Al 元素富集的 Al₂O₃, 由图 7(b) 可见 Al₂O₃ 层并不连续, 并未形成良好的氧化保护。DD5 合金纵截面氧化层的元素分布如图 10 所示, DD5 合金表层为富集 Al、Ni、Cr、Co 以及 Ta 的混合氧化产物组成, 结合元素富集程度及 XRD 谱, 分析为 NiCr₂O₄、(Ni,Co)Al₂O₄、Cr₂O₃ 和 NiTa₂O₆ 组成; 下层为不连续的 Al₂O₃; 通过 EDS 线扫描确认在贫化层中观察到深黑色条状相为 AlN。

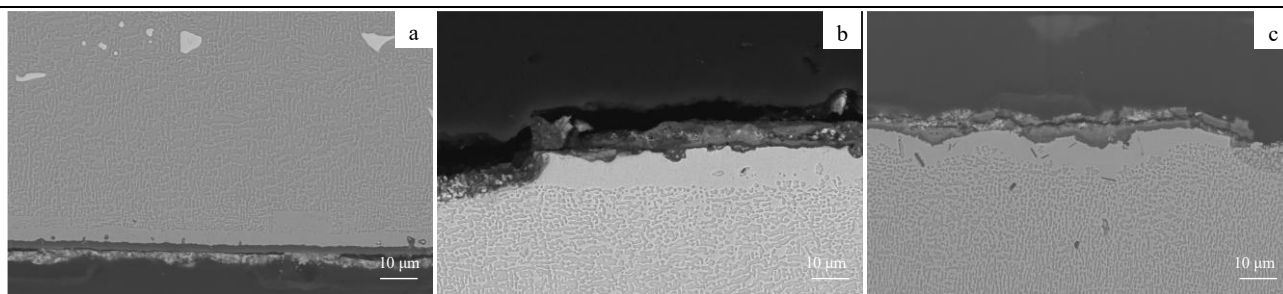


图 7 合金经 1100 °C氧化 100 h 后的纵截面形貌

Fig.7 Cross-sectional morphologies of alloys after oxidation for 100h under 1100 °C: (a) A1, (b) A2, (c) DD5

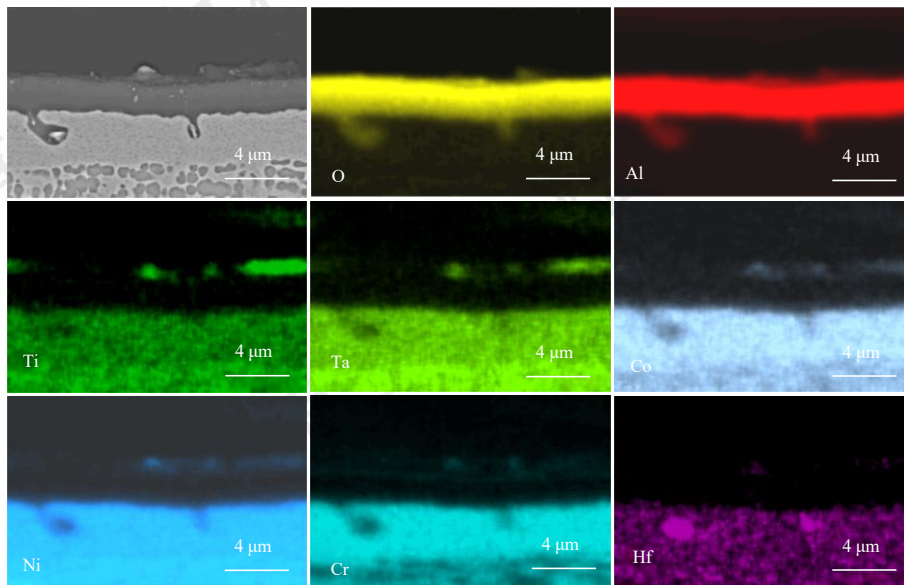


图 8 A1 合金纵截面的氧化层结构演化

Fig.8 SEM images of longitudinal section of alloy A1 after oxidizing

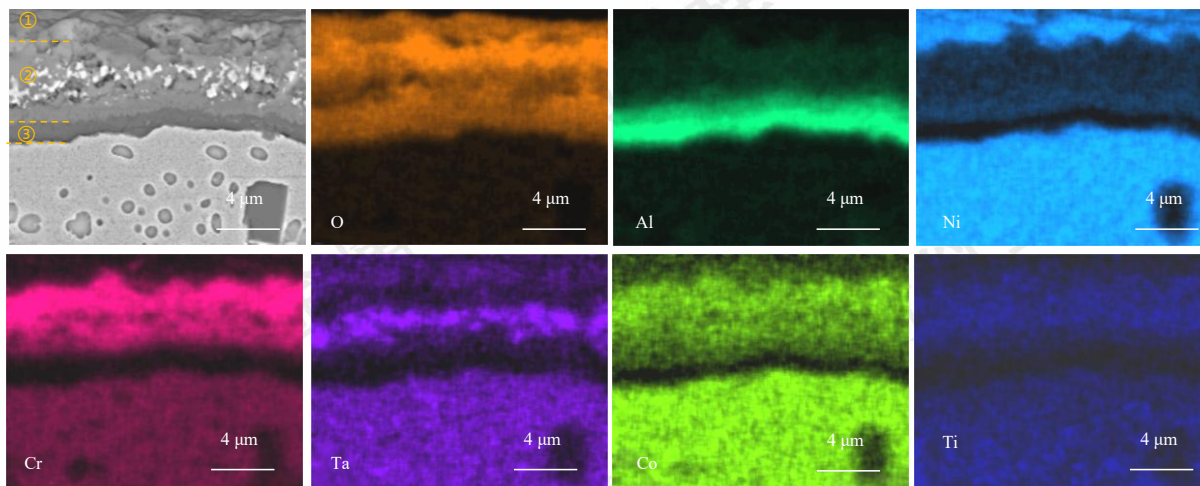


图 9 A2 合金纵截面的氧化层结构演化

Fig.9 SEM images of longitudinal section of A2 alloy after oxidizing

收到初稿日期:

基金项目: 新一代重型燃气轮机用单晶高温合金成分设计及性能验证(159001JX0120250022)

作者简介: 崔金艳, 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: 0755-88602381, E-mail:cuijy@wedge.com.cn

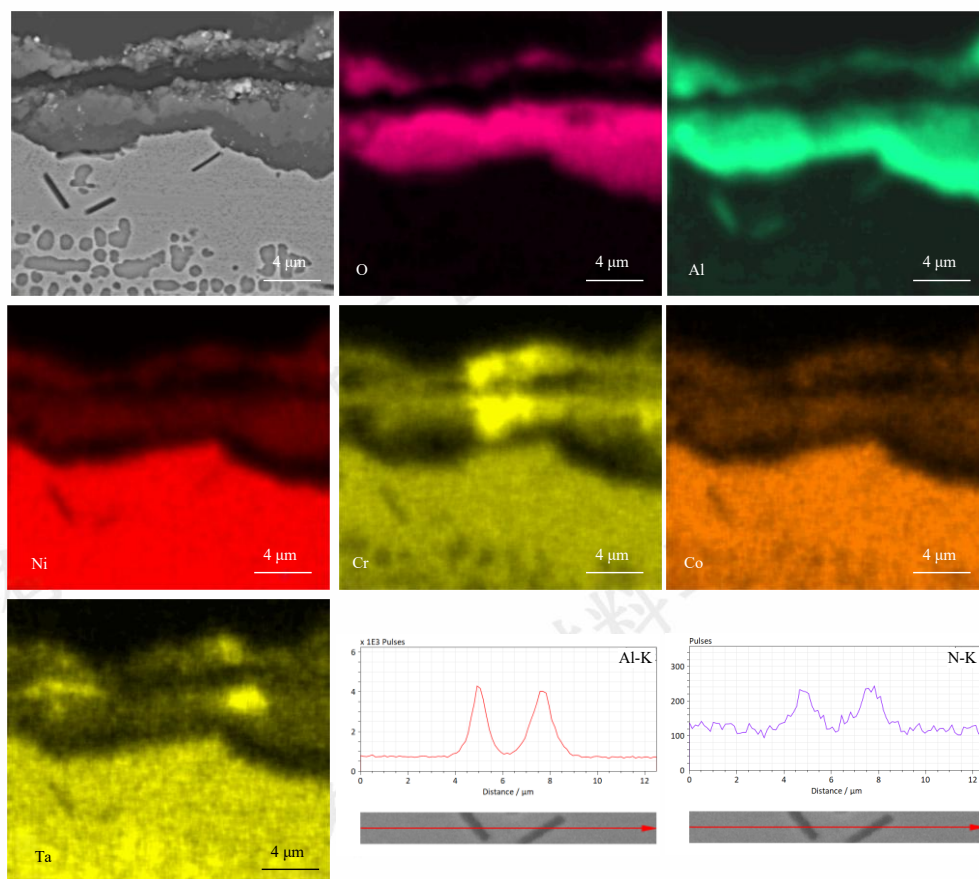


图 10 DD5 纵截面的氧化层结构演化

Fig.10 SEM images of longitudinal section of DD5 after oxidizing

3 分析与讨论

3.1 氧化动力学

单位面积的氧化增重与氧化时间存在如公式(1)的对数关系^[1, 25]:

$$\Delta m = kt^n + C \quad (1)$$

其中, Δm 为合金单位面积的氧化增重, k 为氧化速率常数, t 为氧化时间, n 为氧化反应指数, C 为常数。对式(1)取对数得到式(2):

$$\lg(\Delta m) = n \lg t + (\lg k + \lg C) \quad (2)$$

当 $n = 0.5$ 时, 合金的氧化反应遵循抛物线关系, 其氧化速率受元素的扩散控制; $n = 1$ 时, 合金的氧化反应遵循线性规律, 其氧化速率受氧化物的生成速率控制。三种合金的氧化动力学曲线如图 11 所示, A1、A2 和 DD5 的氧化反应指数 n 分别为 0.2283、0.4435 和 0.3818, 合金的氧化反应均遵循次抛物线关系, 这三种合金的氧化速率均受氧化元素的扩散控制。A1 合金的 n 值最小, 氧化动力学更接近“慢扩散控制”特征。A1 合金中形成连续 Al_2O_3 外氧化层, 该氧化物在高温下具有优异的结构稳定性, 有效降低了 O^{2-} 内扩散和基体中的金属阳离子外扩散的速度^[16], 使氧化速率持续减缓并趋于稳定, 因此, A1 合

金的平均氧化速率 $\bar{K}$ ($0.0081 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) 在三者中最低 (图 2)。

A2 合金的 n 值最大 (0.4435), $\bar{K}$ ($0.0163 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) 略高于 DD5 ($0.0137 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)。A2 和 DD5 合金的最外层均形成了尖晶石和 NiO 等易在循环氧化中因热应力脱落的氧化产物, DD5 中还形成了 Cr_2O_3 。 Cr_2O_3 与基体的热膨胀系数匹配性优于 NiO 和尖晶石, 可缓解热失配, 降低氧化膜成片剥落的倾向。因此, A2 合金的氧化皮平均脱落量 ($15 \text{ g}/\text{m}^2$) 远高于 DD5 ($7.1 \text{ g}/\text{m}^2$)。A2 合金中大量疏松尖晶石的形成以及氧化产物的反复剥落, 导致外部的 O^{2-} 持续向内扩散, 内部的 Ni 、 Co 、 Cr 、 Ta 持续向外扩散, 基体持续被氧化。

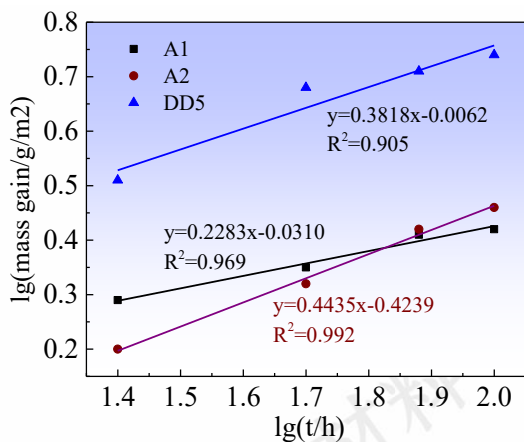


图 11 合金经 1100 °C 氧化 100 h 的氧化动力学曲线

Fig.11 Kinetic curves of experimental alloys after oxidizing at 1100 °C for 100 h

3.2 合金元素对氧化行为的影响

虽然三种合金均遵循抛物线关系, 氧化速率均较低, 但氧化产物类型及脱落程度明显不同, 这与合金元素在氧化过程中的相互作用密切相关。

Al 和 Cr 为镍基高温合金中重要的抗氧化合金元素。当含量较高时, 会形成致密的 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 保护层, 但当温度高于 900 °C 时, Cr_2O_3 稳定性变差, 可能发生分解, 而 Al_2O_3 则具有优异的高温稳定性。研究表明, 形成连续 Al_2O_3 的前提条件为合金中 Al 含量达到 5wt.% 以上^[16,18]。三种合金的 Al 含量 (6%、6%、6.2%) 均满足这一条件。然而, 能否形成连续 Al_2O_3 保护层还取决于 Cr 含量及元素扩散动力学。Cr 元素可作为“俘氧剂”促进 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 的形成, 进而阻隔 Ni 等基体元素向外扩散的通道, 抑制多孔脆性 NiO 在合金表面形成^[26]。A1 合金 Cr 含量最高 (8%), Cr 的“俘氧剂”作用得以充分发挥, 促使外层连续 Al_2O_3 形成, 并抑制了 NiO 的生成。但同时由于 A1 合金表面快速形成的致密连续 Al_2O_3 层抑制了 Cr^{3+} 的向外扩散, 并显著降低了 O^{2-} 的向内扩散速率, 因此, 仅有少量 Cr^{3+} 与内扩散的 O^{2-} 反应, 生成的 Cr_2O_3 极其微量 (如表 2 和图 8 显示的 Al_2O_3 层中仅检测到微量 Cr), 因此, 在 A1 合金中未观察到明显的 Cr_2O_3 。A2 合金 Cr 含量最低 (6.5%), Cr 优先与 NiO 反应形成 NiCr_2O_4 尖晶石, 未能有效促进 Al_2O_3 的连续形成, A2 合金发生内氧化, 在内层形成不连续的 Al_2O_3 。DD5 合金 Cr 含量居中 (7%), 虽未能形成连续 Al_2O_3 , 但检测到了 Cr_2O_3 , 使其抗氧化性优于 A2 合金。

作为 γ' 相形成元素, Ta 元素能较小程度的增强合金的抗氧化性, 降低氧化膜厚度^[27]。它可通过形成 TaO_2 填充氧化膜空隙, 并可抑制 Al_2O_3 粗化, 提升氧化膜致密性^[20]; 富 Ta 的尖晶石可降低元素扩散速率。此外, 富 Ta 化合物抑制基体中 Al 元素向外扩散, 抑制氧化膜的生长^[28]。

而另一种 γ' 相形成元素 Ti 则会大幅度提高氧化物的生长速率, 它可能形成具有很高热膨胀系数的易脱落氧化物 TiO_2 ^[29], 但当 Ti 含量较低时, 对合金的抗氧化作用不显著。W 的过量添加会导致氧化物疏松或挥发, 加剧氧化膜剥落^[22]。Mo 也会加剧氧化过程中的挥发行为, 对合金抗氧化性不利^[23]。合金 A1、A2 和 DD5 合金中 Ta 含量分别为 7%、8%、7%; Ti 含量分别为 0.7%、0.7% 和 0; W 含量分别为 8.5%、9%、5%; 仅 DD5 中添加了 1.45% 的 Mo。三种合金在 1100 °C/100h 条件下均未观察到 W、Mo 形成的氧化产物, 表明 W 和 Mo 在该条件下对合金氧化行为的影响可忽略。A1 和 A2 中观察到少量 TiO_2 , 未对氧化膜保护性造成显著影响, 这与文献中较低含量 Ti 对氧化影响不显著的结论一致^[30]。三种合金中均观察到 Ta 的氧化产物, A1 合金中观察到较多的 TaO_2 , 但由于仅出现在表面, 未在 Al_2O_3 层内形成大量混合氧化物, 避免了对 Al_2O_3 连续性的破坏。A2 和 A3 合金中均观察到 NiTa_2O_6 , 对合金的抗氧化性起到了一定积极作用。

在能够形成连续保护性氧化膜 (Al_2O_3 或 Cr_2O_3) 的合金中, Hf 能显著抑制氧化膜/基体界面孔洞的形成, 降低氧化膜的表面起伏, 从而增强氧化膜与基体的黏附性, 有效抵抗循环氧化过程中的剥落^[31]。此外, Hf 促进保护性 Al_2O_3 的选择性氧化, 同时抑制 Cr_2O_3 的形成, 还可通过形成 HfO_2 钉扎结构等机制显著提升抗氧化性和抗剥落性能^[32,33]。A1 和 A2 合金中添加了 0.15% 的 Hf, A1 合金中观察到了 Hf 的氧化物 (图 8), Hf 的添加提高了氧化膜的稳定性, 与 A1 形成连续 Al_2O_3 且未出现 Cr_2O_3 的实验结果一致。A2 合金因 Cr 含量不足, 始终未能形成连续的保护性氧化膜, 氧气可快速向内扩散, 仅在内氧化前沿有少量 Hf 与氧发生反应, 生成的 Hf 的氧化物作为 Al_2O_3 异质形核位点形成局部连续的 Al_2O_3 包裹结构 (图 11)^[32]。但 A2 合金整体氧化速率快, 参与反应的 Hf 占比极低, Hf 的氧化物析出数量少、分布孤立, 常规观测视场下难以发现。由于数量非常少, 无法在膜/基体界面形成有效钉扎, 因而难以对氧化膜整体稳定性及抗剥落性能产生显著增益。因此, A2 合金中虽然也有 Hf, 但 Hf 的积极作用无法充分发挥。DD5 中未添加 Hf, 且未形成连续的保护性氧化膜, 其氧化层剥落状况无法通过 Hf 元素改善。

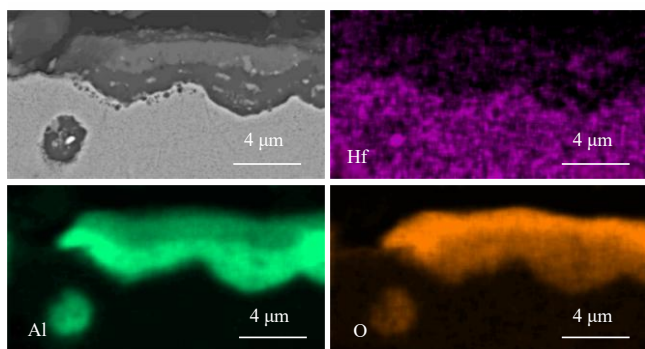


图 11 A2 合金纵截面中的 Hf 的氧化物

Fig. 11 Hf oxide in the longitudinal section of A2 alloy

Re 是扩散系数极低的难熔元素,常等人的研究表明 Re 可以提高合金中 Cr 的活度,促进 Cr_2O_3 的形成,加快 Al 的选择性氧化,促进合金内层形成连续的 Al_2O_3 ,抑制合金内部氮化物的生成^[19]; Liu 等人研究发现 Re 会对其他合金元素形成扩散屏障效应,提高抗氧化性^[34]。但是,汪等人研究了不同代次的单晶高温合金在 900 °C 条件下的抗氧化性,发现 Re 含量过高会引起 Al_2O_3 氧化层失效,Re 的有利作用与元素 Ta 有关^[35];李等人对比了 4% Re 含量的 Alloy 1、3% Re 含量的实验合金和 2% Re 含量的 Alloy 3 在 1100 °C 条件下的氧化速率常数,满足实验合金 > Alloy 1 > Alloy 3^[1]; Fan 等人系统研究了 Re、Hf 单掺与共掺对 NiAl 涂层在 1100 °C 下的氧化行为的影响,证明 Re、Hf 共掺能显著提升抗氧化性能^[36],他们的研究结果表明 Re 的有利作用依赖于合金元素的协同作用。本研究中,DD5 的 Re 含量 (3%) 远高于 A1 (0.5%) 和 A2 (0.7%),但在 1100 °C/100 h 条件下,DD5 合金内层依然未形成连续的 Al_2O_3 ,导致 N^{3-} 内扩散,形成了 AlN,这消耗了基体中的 Al,进一步削弱了 DD5 中形成连续 Al_2O_3 的能力。DD5 合金中含有较高含量的 Re,但未形成连续的 Al_2O_3 ,可能与其它合金元素与 Re 的协同作用有关,如 DD5 中未添加 Hf 元素^[1, 35, 36]。

合金元素在不同合金氧化过程中的协同作用,使得三种合金具有不同的氧化机制。A1 合金为连续 Al_2O_3 保护型氧化机制。充足 Cr (8%) 促进 Al_2O_3 选择性氧化,适量 Re (0.5%) 和 Hf (0.15%) 增强氧化膜黏附性,形成连续致密的 Al_2O_3 层,抗氧化性能最优。A2 合金为非连续失效型氧化机制。Cr 含量不足 (6.5%), NiO 和尖晶石优先形成并主导氧化路径,氧化膜反复剥落,无法形成连续保护层,抗氧化性能最差。DD5 合金为局部失效型氧化机制。Cr 含量较高 (7%), 但高 Re (3%) 形成扩散屏障阻碍 Al 外扩散,没有 Hf 协同稳定氧化产物, Al_2O_3 不连续,局部出现内氮化 (AlN), 抗氧化性能介于两者之间。

4 结论

(1) 通过平均氧化速率 $\bar{K}$ 和平均氧化皮脱落量 $\bar{G}$ 在 1100 °C 大气环境下的抗氧化性进行评级, A1 合金为完全抗氧化级, DD5 为抗氧化级别, A2 合金为次氧化级,三种合金的抗氧化性能排序为 $\text{A1} > \text{DD5} > \text{A2}$ 。

(2) 三种合金经 1100 °C 氧化 100 h 后, A1 合金生成外层连续 Al_2O_3 , 在表面零散分布有 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 相, 以及 TaO_2 和 TiO , 在与基体接触的 Al_2O_3 中存在少量 Hf 的氧化物。A2 合金的氧化层主要由表面的 NiO, 中层的 NiCr_2O_4 、 NiTa_2O_6 和 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ 混合尖晶石, 内层的不连续 Al_2O_3 构成。DD5 合金的氧化层结构与 A2 合金相似, 但在中间层还观察到了 Cr_2O_3 , 贫化层中观察到深黑色条状相 AlN。

(3) 三种合金的氧化反应均遵循抛物线关系, 氧化性受元素的扩散控制。合金元素 Cr、Hf、Ta、Re 的协同作用使三种合金具有不同的氧化机制: A1 合金为连续 Al_2O_3 保护型氧化机制, DD5 合金为局部失效型氧化机制, A2 合金为非连续失效型氧化机制。

参考文献 References

- [1] Li Yongmei(李永梅), Tan Zihao(谭子昊), Wang Xinguang(王新广) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报) [J], 2025, 61(7): 1049
- [2] Caron P, Khan T. *Aerospace Science and Technology* [J], 1999, 3(8): 513
- [3] Cui Jinyan(崔金艳), Zhang Jianting(张建庭), Yao Jian(尧健) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2023, 52(4): 1490
- [4] Kawagishi K, Yeh A C, Yokokawa T. *Superalloys 2012* [C], Hoboken, NJ: Wiley, 2012: 189
- [5] Sato A, Harada H, Yeh A C et al. *Superalloys 2008* [C], Warrendale, PA: TMS & Hoboken, NJ: Wiley, 2008: 131
- [6] Rouault-Rogez H, Dupeux M, Ignat M. *Acta Metallurgica et Materialia* [J], 1994, 42(9): 3137
- [7] Mori Y, Yokokawa T, Kobayashi T et al. *Materials Transactions* [J], 2016, 57(10): 1845
- [8] Long H B, Mao S C, Liu Y N et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, 743: 203
- [9] Reed RC. *The superalloys: fundamentals and applications* [M], Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 1
- [10] Yang Hongci(杨洪赐), Fan Jiangkun(樊江昆), Song Yuelin(宋岳林) et al. *Chinese Journal of Rare Metals* [J], 48(9): 1274
- [11] Wang Chao(汪超), Shen Hongwei(沈红卫), Mei Linbo(梅林波). *Thermal Turbine* [J], 2014, 43(2): 94
- [12] Fink P J, Miller J L, Konitzer D G. *Journal of Metals* [J], 2010, 62: 55
- [13] Wahl JB, Harris K. *Superalloys 2012* [C], Hoboken, NJ: Wiley, 2012: 179

- [14] Cormier J, Milhet X, Mendez J. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(18): 6250
- [15] Xia Penghui(夏鹏辉), Wang Weiqiang(王伟强), Lu Chao(鹿超) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(3): 726
- [16] Park S J, Seo S M, Yoo Y S et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 90: 305
- [17] Giggins C S, Pettit F S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1971, 118(11): 1782
- [18] Halem N, Abrudeanu M, Petot-Ervas G. *Materials Science And Engineering B*[J], 2011, 176(13): 1002
- [19] Chang Jianxiu(常剑秀), Wang Dong(王栋), Dong Jiasheng(董加胜) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2017, 31(09): 695
- [20] Shi Z X, Li J R, Liu S Z. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(3): 534
- [21] Xiong Jiangying(熊江英), Yin Chao(尹超), Zou Zhihuan(邹志欢) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(12): 3475
- [22] Xiao guan(王效光), Li Jiarong(李嘉荣), Shi Zhenxue(史振学) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2493
- [23] Qin L, Pei Y L, Li S S et al. *Corrosion Science*[J], 2017, 129: 192
- [24] Shu Guogang(束国刚), Cui Jinyan(崔金艳), Zhang Jianting(张建庭) et al. *CN202511829265.7*[P], 2025-12-05
- [25] Birks N, Meier G H, Pettit F S. *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*[M], Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 1
- [26] Jin Yiming(靳一鸣). 天津: 天津大学[D], 2022
- [27] Han Fanfan(韩汾汾), Li Hui(李辉), Zhang Jian(张健) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011, 23(S2): 416
- [28] Lu Xudong(卢旭东), Tian Sugui(田素贵), Sun Zhendong(孙振东). *Foundry*(铸造)[J], 2011, 60(02): 175
- [29] Mallikarjuna H T, Richards N L, Caley W F. *Materialia*[J], 2018, 4: 487
- [30] J. W. X. Wo, M. C. Hardy, H. J. Stone. *High Temperature Corrosion of Materials*[J], 2024, 3: 485
- [31] Rehman, K., Sheng, N., Fan S et al. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2022, 35: 1744
- [32] Lu Jianqiang(卢建强), Wang Linlin(王琳琳), Ou Meiqiong(欧美琼) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(7): 1873
- [33] Jiuhuan Xiao, Ying Xiong, Li Wang et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2021, 28(12): 1957
- [34] C.T. Liu, X.F. Sun, H.R. Guan et al. *Surface and Coatings Technology* [J], 2005, 194(1): 111
- [35] Wang Chunhui(汪纯慧), Chen Yanhui(陈艳辉). *Science and Technology Innovation Herald*(科技创新导报) [J], 2020, 17(26): 49
- [36] Lianjun Fan, Wei Li, Wenlu Zhang et al. *Corrosion Science*[J], 2024, 240: 112447

High-Temperature Oxidation Behavior of two Novel Low-Re Single Crystal Superalloys

Cui jinyan^{1,2}, Zhang Jianting^{1,2}, Wang Zhishen³, Duan Fangmiao³, Li Weiming³

(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. China United Gas Turbine Technology Co., Ltd., Beijing 100016, China)

Abstract: Developing low-cost, high-performance nickel-based single crystal superalloys has become an inevitable trend to fulfill the performance requirements of advanced gas turbine blades. In this study, the cyclic oxidation behavior of two novel low-Re single crystal superalloys, A1 and A2, was systematically compared with that of the commercial DD5 alloy at 1100 °C for 100 h. The oxidation resistance of the target alloys was assessed via the static weight gain method. The oxidation kinetics, evolution of oxidation products, and oxide scale structure were comprehensively analyzed using XRD, SEM, and EDS. The results show that a continuous and dense Al₂O₃ layer with a thickness of approximately 7 μm is formed on the surface of A1 alloy. This alloy exhibits the lowest mass gain (average oxidation rate $\bar{K}^T = 0.0081 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) and the minimal oxide scale spallation ($\bar{G}^T = 0.28 \text{ g}/\text{m}^2$), indicative of its superior oxidation resistance among the three alloys. For the A2 alloy, due to its insufficient Cr content (6.5%), NiO and spinel preferentially form and dominate the oxidation path. This leads to the formation of a loose multilayer mixed oxide scale with a discontinuous inner Al₂O₃ layer, accompanied by severe scale spallation ($\bar{G}^T = 15 \text{ g}/\text{m}^2$), resulting in the poorest oxidation resistance. Although the DD5 alloy has a relatively higher Cr content (7%), the absence of synergistic regulating elements such as Hf, coupled with its high Re content (3%), gives rise to the lack of a continuous inner Al₂O₃ layer and the occurrence of internal nitridation. Accordingly, its oxidation resistance is inferior to that of A1 but superior to that of A2. The synergistic effects of alloying elements during the oxidation processes induce distinct differences in the oxidation mechanisms of the three tested alloys.

Key words: low-rhenium nickel-based single crystal superalloy; high-temperature oxidation; oxidation resistance; oxidation mechanism; alloying elements

Corresponding author: Duan Fangmiao, Master, senior engineer, China United Gas Turbine Technology Co., Ltd., Beijing 100016, China, E-mail: duanfangmiao@spic.com.cn