W 对第三代单晶高温合金抗氧化性能的影响

王效光,李嘉荣,史振学,刘世忠,岳晓岱

(北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室,北京 100095)

摘 要:采用 X 射线衍射(XRD),扫描电镜(SEM)及能谱(EDS)等方法研究了不同 W 含量的 3 种试验单晶高温合金在 1100 ℃的恒温氧化行为。结果表明: 8%W 合金氧化增重最大,6%与 7%W 的增重量相当,3 种合金氧化动力学曲线 近似遵从抛物线规律。试验合金氧化 100 h 后氧化膜剥落严重,8%W 含量试验合金表面氧化膜剥落较 6%和 7%W 合金 严重,氧化膜由 3 层构成:最外层主要为(Ni,Co)O;中间层主要为氧化物和尖晶石相;最内层是连续的 Al₂O₃层。在合 金基体形成了 y′贫化层。在本合金体系下,随 W 元素含量变化,改变了试验合金 1100 ℃氧化机制,在合金设计时,兼 顾合金高温强度与抗氧化性能,应选择 W 含量不超过 7%为宜。

关键词: 第三代单晶高温合金; 抗氧化性能; 钨

中图法分类号: TG132.3+2

文献标识码: A 文章纲

随着航空发动机进口温度和推重比的提高,对高 温合金的承温能力提出了更高的要求,单晶高温合金 具有优异的高温综合性能,使其成为先进航空发动机 叶片的候选材料^[1]。由于航空发动机的特殊工作环境, 要求叶片材料不仅具有较好的高温力学性能,还应具 有优异的抗高温氧化和抗热腐蚀性能,因此单晶高温 合金的抗氧化性能成为评价合金的重要技术指标。国 内外研究者对单晶高温合金抗氧化性能进行了广泛的 研究。F. H. Yuan 等^[2]通过研究单晶合金(221)与(100) 晶面氧化性能,发现在 950 ℃静态氧化试验中,(221) 晶面氧化膜生长速率低于(100)晶面生长速率,而在 1050 ℃,结果则相反。刘春廷等^[3-5]研究了 DD32 单晶 合金的高温氧化行为表明:氧化增重符合抛物线规律, 氧化膜由3层组成,最外层为(Ni,Co)O层,中间层为 复杂化合物及尖晶石化合物组成,内层为靠近基体合 金的 Al₂O₃ 层。A. Akhtar^[6]对 CMSX-10 单晶合金高温 氧化性能进行了研究,发现在低于1000℃时内层氧化 物并不是 Al₂O₃或 Ni(Cr,Al)₂O₄尖晶石,而是 NiAl 相。 C. M. Younes^[7]研究了 RR3000 与 CMSX-4 的氧化性能, 认为 RR3000 在氧化过程中形成的氧化膜比 CMSX-4 厚,并且 RR3000 的氧化膜由(Ni,Co)O、CrTaO₄ 与 α -Al₂O₃3 层组成,而 CMSX-4 的氧化膜主要由外层的 $(Ni,Co)Al_2O_4$ 和 $(Ni,Cr)_2O_4$ 尖晶石相,内层的 α -Al_2O_3 构成。Shi Zhenxue^[8]对第二代单晶高温合金 DD6 在 1050 和 1100 ℃下的等温氧化行为进行了研究,结果

文章编号: 1002-185X(2017)09-2493-06

表明 DD6 合金在 1050 ℃氧化产物分为两层,外层为 NiO 和少量的 Al₂O₃,内层为 Al₂O₃;而在 1100 ℃时, 氧化产物分为 3 层, 外层为 Al₂O₃ 和少量的 NiO, 中 间层为 Cr₂O₃和 TaO₂,内层由 Al₂O₃组成。L. Huang^[9] 研究了 Re 元素对单晶合金氧化行为的影响,认为 Re 对氧化膜的生长速率无直接影响,但由于 Re 增大合 金元素的偏析,因此对氧化膜生长的均匀性有影响。 此外, M. H. Li^[10,11]也对单晶高温合金的氧化性能进行 了大量研究,得出了以上类似结论。以上研究者揭示 了单晶高温合金等温氧化过程的基本规律,确定了氧 化产物,得出了不同单晶合金的氧化动力学曲线。但 对强化元素对合金抗氧化性能的影响报道比较少。在 第三代单晶合金中,为了提高强化作用,将难熔元素 W+Mo+Ta+Re 的总含量提高到了 20% (质量分数), 同时降低了 Cr 含量, W、Mo 元素对合金的抗氧化性 能具有有害影响, Mo 元素在单晶合金中含量一般都 比较少,因此在合金设计过程中,为了平衡抗氧化性 能与力学性能, 需对 W 元素进行慎重选择。因此本实 验将研究不同 W 含量对第三代单晶高温合金抗氧化 性能的影响。

1 实 验

本研究所用合金为 3 种不同 W 含量三代单晶合 金,其元素种类及成分范围见表 1。先用真空感应炉 熔炼母合金,再在高温度梯度真空感应定向凝固炉中

收稿日期: 2016-09-01

作者简介:王效光,男,1978年生,博士生,北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室,北京 100095,电话:010-62498312-602, E-mail: wxg973@126.com

表 1 3 种试验合金的化学成分 Table 1 Nominal composition of three kinds of experimental

single crystal superalloys (ω/%)									
C	Cr	Co	W	Mo	Та	Re	Al	Others	Ni
			6						
3	3	9	7	1.5	7.5	4.0	5.75	Hf, C, Nb	Bal.
			8						

用螺旋选晶法制备出 $\Phi16 \text{ mm}$ 的单晶试棒。将经过热 处理的试棒加工为 30 mm×10 mm×1.5 mm 的试样,图 1 为试样加工的示意图,其中[001]取向为定向凝固方 向,[100]与[010]取向根据截面枝晶"十字花样"确定。 用 SiC 砂纸将试样打磨至 1000#, 用乙醇和丙酮溶液 超声波清洗,干燥后备用。恒温氧化实验采用不连续 称重法(含剥落物)进行氧化动力学测定。预先将试验 所用的 Al₂O₃ 瓷舟在 1100 ℃电炉中烧至恒重,再将试 样放入瓷舟内,置于箱式电炉中进行氧化实验,温度 为1100 ℃。氧化试验过程中,每隔25h时间间隔, 取出样品称重,再放入炉中继续氧化直至150h,采用 电子天平称重,其感量 0.1 mg,每个数据为 3 个试样 氧化增重的平均值。采用 Hitachi S-4800 型扫描电镜 (SEM)及能谱(EDS)观察试样表面及截面形貌,分析生 成氧化产物的相成分。用 X 射线衍射(XRD)检测样品 氧化物相结构。

2 实验结果

2.1 氧化动力学

图 2 为 3 种试验合金在 1100 ℃氧化的动力学曲 线。由图可知 W 含量为 8%的试样氧化增重最大, W 含量为 6%与 7%的合金氧化增重基本相当。在氧化初 期,前 25 h内 3 种合金氧化增重较小,在 25~50 h, 氧化速率显著增加,8%W 含量的试样氧化速率约为其



图 1 氧化试样取样示意图









余 2 种试样的 2 倍。50 h 后氧化速率趋缓,但 8%W 含量试样氧化速率约为其余 2 种试样氧化速率的 1.5 倍。根据本实验的结果,3 种不同 W 含量的合金 1100 ℃氧化动力学曲线近似遵从抛物线规律。随着氧 化时间的延长,氧化速率减小,说明合金在氧化过程 中的氧化机制发生了转变,由表面反应机制转变为扩 散控制反应机制:在氧化初期发生的是氧在金属表面 被吸附和离子化,并与合金元素反应生成氧化物晶核, 晶核长大形成薄的氧化膜;氧化膜形成后,将金属基 体与气相氧隔离开,反应物质经过氧化膜扩散传质进 一步氧化。6%与 7%W 含量试验合金抗氧化性能较好, 8%W 含量试验合金抗氧化性能最差,因此在合金设计 过程中,为了提高合金固溶强化效果和兼顾抗氧化性 能,选取 7%W 含量比较适合。

2.2 氧化膜相组成

3 种试验合金在 1100 ℃氧化 100 h 后试样表面的 X 射线衍射分析结果见表 2。从表中可以看出,不同 W 含量合金氧化产物基本相同,都含有 Ta₂O₅、Co₃O₄、 Al₂O₃、NiO 和 Cr₂O₃等氧化物,6%W 合金中还检测 到 NiAl₂O₄、NiWO₄和 NiTa₂O₆尖晶石相,而 7%W 合 金中则含有 AlTaO₄、NiWO₄和 NiTa₂O₆尖晶石相,8%W 合金中只检测到 NiAl₂O₄尖晶石相。

表 2	3 种试验合金 1100 ℃氧化 100 h 后表层产物 XRD
	分析结果

Table 2	Table 2 Phases identified by XRD on experimental alloy samples after oxidized at 1100 °C for 100 h				
Alloy	Oxide phases				
6%W	Ta ₂ O ₅ , Co ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , NiO,				
	NiAl ₂ O ₄ , NiTa ₂ O ₆ , NiWO ₄				
7%W	Ta ₂ O ₅ , AlTaO ₄ , Co ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , NiO,				
	NiTa ₂ O ₆ , NiWO ₄ , Cr ₂ O ₃				
8%W	Ta ₂ O ₅ , Co ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , NiO, NiAl ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃				

2.3 氧化膜表面形貌

3 种试验合金在 1100 ℃下分别氧化 100 h 的(100) 面氧化膜表面形貌如图 3 所示。由图可知, 3 种试验 合金的氧化膜剥落严重,剥落的地方又重新发生氧化, 未脱落的氧化膜随氧化时间增加而增厚,造成氧化膜 表面凸凹不平。氧化膜生成后产生较大体积膨胀,内 应力较大,超过了氧化膜结合强度,从而使氧化膜开 裂;另外合金氧化膜内氧化物种类较多,因热膨胀系 数不同,生长过程中为了释放内应力,也是氧化膜脱 落的一个原因。在高倍下观察到表面都是瘤状氧化物 颗粒,结合 XRD 及 EDS 的结果分析这些颗粒为 Ni(Co)O。由图 3e, 3f 可知,8%W 含量试验合金表面 氧化膜剥落较前两种合金严重。这可能是由于其 W 含 量高,而 W 氧化生成的 WO₃蒸气压很高,不能以固 体形式存在,属于挥发性氧化物,加剧了氧化膜脱落。

2.4 氧化膜截面形貌

图 4 为 3 种试验合金 1100 ℃氧化初期 25 h 后(010) 面 SEM 照片。从 3 种试验合金在 1100 ℃氧化 25 h 的氧化膜截面形貌可以看出,氧化初期合金表面形成 了层状结构的氧化产物,氧化膜的厚度较薄,这与图 2 氧化动力学曲线在氧化初期增重量较低相一致。在 氧化膜下方形成了较厚的 y'相贫化区。EDS 分析表明 氧化初期形成的氧化膜主要以 Al₂O₃氧化物为主。

图 5 是 3 种试验合金 1100 ℃氧化 100 h 后(010) 面 SEM 照片。可以观察到, 3 种试验合金的氧化膜分 为 3 层,外层和中间层较厚,内层很薄,在基体与氧 化膜交界处存在 γ'相贫化区,外层氧化膜中存在较大



图 3 试验合金在 1100 ℃下氧化 100 h 的表面氧化物形貌

Fig.3 Scale morphologies of experimental alloy samples at 1100 °C oxidized for 100 h: (a, b) 6%W, (c, d) 7%W, (e, f) 8%W



图 4 试验合金在 1100 ℃下氧化 25 h 后截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of experimental alloy samples oxidized at 1100 °C for 25 h: (a) 6% W, (b) 7% W, and (c) 8% W





Fig.5 Cross-sectional morphologies of experimental alloy samples oxidized at 1100 °C for 100 h: (a) 6% W, (b) 7% W, and (c) 8% W

的孔洞。6%W与7%W合金试样外层氧化膜厚度均匀, 脱落较少,而8%W合金试样外层氧化膜脱落严重, 甚至中间层氧化膜也发生了剥落。

对 3 种合金氧化膜成分进行了 EDS 分析,分析结 果见表 3。结合表 2 的 XRD 与表 3 的 EDS 数据分析表 明: 6%W 合金的外层氧化膜为 Ni(Co)O,含有微量 Cr₂O₃,中间层氧化膜由 Ta₂O₅、Co₃O₄、Cr₂O₃等氧化物 和 NiAl₂O₄、NiTa₂O₆、NiWO₄等尖晶石相组成,内层为 Al₂O₃;7%W 合金外层氧化膜为 Ni(Co)O,无 Cr 的氧化 物,中间层为 Ta₂O₅、Co₃O₄、Cr₂O₃、AlTaO₄、NiTa₂O₆、 NiWO₄等氧化物和尖晶石相组成的混合体,内层仍为 Al₂O₃氧化物;8%W 合金外层氧化膜为 Ni(Co)O,中间 层为 Ta₂O₅、Co₃O₄、Cr₂O₃、NiAl₂O₄,未检测到 NiWO₄ 相,内层为薄层 Al₂O₃氧化物。以上结果与其他研究者 报道的单晶合金氧化膜构成类似^[6,12]。

3 分析与讨论

通过对 Ni-Cr-Al 三元系合金研究表明^[13,14]:稳态 氧化阶段前的过渡阶段,合金元素发生氧化,分别生 成 NiO、Cr₂O₃、Al₂O₃及复杂尖晶石相。根据合金中 Cr 和 Al 含量比,稳态氧化阶段氧化膜主要分为 3 类: 第 1 类为外层 NiO+内层 Cr₂O₃、Al₂O₃,第 2 类为外层 Cr₂O₃+内层 Al₂O₃,第 3 类为一单独 Al₂O₃层。根据 Ni-Cr-Al 系合金氧化物形成自由能,如果 Al 含量超过 4%,Cr/Al 比小于或等于 4,会形成连续的 Al₂O₃氧化 膜^[13]。本研究中 3 种试验合金中 Al、Cr 含量满足上 述要求,但由于添加了 Co、Ta、W、Re、Mo 等强化 元素,合金元素的氧化行为比简单的 Ni-Cr-Al 三元系 合金复杂得多。

Table 3 Composition of oxide layers after oxidized at 1100 °C for 100 h obtained by EDS									
Alloy	Oxide layer		0	Co	Ni	Cr	Al	Та	W
	Original	ω /%	13.87	9.85	75.62	0.66	-	-	-
	Outer	at%	37.13	7.16	55.17	0.54	-	-	-
60/ W	Intermediate	$\omega/\%$	26.64	6.52	5.5	5.52	29.85	13.63	12.34
0% W		at%	60.41	8.76	3.83	3.39	18.44	2.73	2.44
	Inner	$\omega/\%$	48.02	-	7.51	-	44.47	-	-
_		at%	62.83	-	2.67	-	34.5	-	-
	Outer	$\omega/\%$	25.05	8.98	65.98	-	-	-	-
		at%	55.09	5.36	39.55	-	-	-	-
7% W	Intermediate	$\omega/\%$	29.13	8.45	5.25	6.79	19.42	19.78	11.18
7 70 VV		at%	63.87	10.97	3.55	4.04	11.60	3.83	2.14
	Inner	$\omega/\%$	52.07	-	0.64	-	47.29	-	-
		at%	64.86	-	0.22	-	34.93	-	-
	Outer	$\omega/\%$	15.04	9.19	75.77	-	-	-	-
		at%	39.38	6.54	54.08	-	-	-	-
8% W	Intermediate	$\omega/\%$	25.32	8.18	27.16	4.21	11.82	23.32	-
0 70 VV		at%	55.88	4.9	16.34	2.86	15.47	4.55	-
	Inner	$\omega/\%$	51.71	-	4.47	-	43.83	-	-
	miler	at%	65.52	-	1.55	-	32.94	-	-

表 3 试验合金在 1100 ℃氧化 100 h 后截面 EDS 分析

上述 XRD 与 EDS 结果表明,合金的基体在 1100 ℃氧化时,由于合金中 Ni、Co 元素含量高于其 他合金元素,初始阶段外层发生选择性氧化产生了 Ni(Co)O 氧化物,消耗了合金中大量的 Ni、Co 元素, 而 Al、Ta 和 W 在合金中浓度仅次于 Ni,随着 Ni、Co 元素的消耗,在 Ni(Co)O 氧化膜下发生了 Al、Ta、W 等元素的选择氧化,但不足以形成连续的 Al₂O₃、Ta₂O₅ 和 WO₂ 氧化膜,这些氧化物分别和 NiO 产生固相反 应,形成 NiAl₂O₄、NiTa₂O₆、NiWO₄和 AlTaO₄等尖晶 石相,这些氧化产物连同 Cr₂O₃等氧化物构成了中间 层的氧化膜。由于外层和中间层氧化膜降低了 O 元素 的扩散速度,降低了金属/氧化膜界面氧的活度,Al 发生了选择性氧化,随着氧化时间的延长,形成一薄 层致密的 Al₂O₃氧化膜。由于 Al 元素向外扩散,在合 金基体形成了 Al 贫化层,导致了 y′向 y 转变^[15,16]。

强化元素如 W、Mo 和 Ta,在镍基单晶高温合金 中大量使用,它们作为强化元素参与 y'相的形成,并 起固溶强化作用。本研究中,改变 W 元素含量,保持 其余元素含量不变,结果表明含 8%的 W 元素的合金 抗氧化性能最差,含 W 为 6%、7%合金抗氧化性能差 别不大。W 元素对镍基高温合金抗氧化性能的影响主 要体现在两个方面^[17]:第一,W 元素降低了 Al、Cr 等的扩散,这抑制了连续氧化膜的形成;第二,W 的 氧化物一般不具保护性,因而不能作为表面氧化膜的 组成部分。根据表 2 的 XRD 的结果,8%W 合金中未 检测到 NiWO4相,而表 3 的 EDS 分析表明中间层氧 化膜亦不含 W 元素,因此 W 在中间层氧化膜中可能 发生如下反应:

 $W+O_2 = WO_2 \tag{1}$

 $WO_2 + Ni + O_2 = NiWO_4$ (2)

 $2W+3O_2=2WO_3$ (3)

由于 3 种试验合金只有 W 含量不同,而 W 元 素又对合金 1100 ℃抗氧化性能产生重要影响,当 W 含量为 6%与 7%时,W 元素首先与 O₂ 按式(1)反应 生成 WO₂,进而与 Ni 按式(2)发生反应生成 NiWO₄; 而当 W 含量增加 8%时,合金氧化机理发生变化, W 与 O₂ 按式(3)发生反应生成易挥发的 WO₃,这可以 从 XRD 与 EDS 的结果中未发现含 W 相和 W 元素得 到证明。生成气态 WO₃,还容易造成氧化膜脱落,加 快基体合金的氧化速率,所以含 8%W 的试验合金氧 化增重速率高于其余两种合金。在合金设计过程中, 为了平衡高温强度和抗氧化性能,合金中 W 元素应 慎重选择。在本试验合金体系下,既要提高合金高温 强度,又要兼顾抗氧化性能,应选择 W 含量不超过 7%为宜。

4 结 论

 1) 1100 ℃下 3 种试验合金均发生外氧化和内氧 化,氧化过程通过氧化膜的元素传输控制。3 种试验 合金氧化动力学曲线近似抛物线规律;8%W 合金氧化 增重最大,6%与7%W 的合金氧化增重相当。

2) 1100 ℃下 3 种试验合金氧化 100 h 后氧化膜剥 落严重,氧化膜表面凸凹不平。8%W 试验合金表面氧 化膜剥落较 6%和 7%W 合金严重。

3) 3 种试验合金在 1100 ℃氧化 100 h 后氧化膜分为 3 层构成:最外层主要由(Ni,Co)O 组成;中间层主要由氧化物和尖晶石相组成;与基体合金靠近的内层是连续的 A1₂O₃ 层。由于 Al 元素向外扩散,在合金基体形成了 y'贫化层。

4)随W含量变化,改变了试验合金 1100 ℃氧化
机理,恶化了合金抗氧化性能,在本合金体系下,设计
第三代单晶高温合金成分时W含量不超过 7%为宜。

参考文献 References

- [1] Atsushi Sato, Hiroshi Harada. Scripta Mater[J], 2006, 54: 1679
- [2] Yuan F H, Han E H, Jo C Y. Oxidation of Metals[J], 2003, 60(3/4): 211
- [3] Liu Chunting(刘春廷), Sun Xiaofeng(孙晓峰), Ma Ji(马继) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2007, 36(8): 1407
- [4] Liu C T, Ma J, Sun X F. Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 491: 522
- [5] Liu C T, Sun X F, Guan H R et al. Surface and Coatings Technology[J], 2005, 197: 39
- [6] Akhtar A, Hook M S, Reed R C. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2005, 36: 3001
- [7] Younes C M, Allen G C, Nicholson J A. Corrosion Engineering, Science and Technology[J], 2007, 42(1): 80
- [8] Shi Zhenxue, Li Jiarong, Liu Shizhong. Trans Nonferrous Met Soc China[J], 2012, 22: 534
- [9] Huang L, Sun X F, Guan H R et al. Surface and Coatings Technology[J], 2006, 200: 6863
- [10] Li M H, Sun X F, Li J G et al. Oxidation of Metals[J], 2003, 59(5-6): 591
- [11] Li M H, Sun X F, Li J G et al. Oxidation of Metals[J], 2003, 60(1-2): 195
- [12] Smith M A, Frazier W E, Pregger B A. Materials Science and Engineering A[J], 1995, 203: 388
- [13] Giggins C S, Petit F S. Journal of the Electrochemical Society[J], 1971, 118: 1782

[14] Wallwork G R, Hed A Z. Oxidation of Metals[J], 1971, 3: 171

[15] Bensch M, Preubner J, Huttner R et al. Acta Materialia[J], 2010, 58: 1607

[16] Tian Sugui(田素贵), Zhang Luting(张禄廷), Yang Hongcai (杨洪才) et al. Chinese Journal of Materials Research(材料) 研究学报)[J], 2002, 16(2): 183

[17] James L Smialek, Gerald M Meier. In: Sims C T, Stoloff N, Hagel W C eds. Superalloys II[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 293

Effect of W Content on Oxidation Resistance of Experimental Third Generation Single Crystal Superalloys

Wang Xiaoguang, Li Jiarong, Shi Zhenxue, Liu Shizhong, Yue Xiaodai

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The isothermal oxidation behaviors of three kinds of experimental third generation single crystal superalloys with different tungsten contents were investigated at 1100 °C in air by X-ray diffraction (XRD), scanning election microscopy (SEM) and energy disperse X-ray analysis (EDS). The results show that three kinds of alloys approximately obey subparabolic rate law during oxidation at 1100 °C for 100 h. The mass gain of 8 wt% W-containing alloy is higher than that of 6 wt% and 7 wt% W-containing alloys. The oxide scale exposed at 1100 °C consists of three layers: an outer Ni(Co)O layer, an intermediate layer mainly composed of oxides and spinels, and an inner Al₂O₃ layer. The γ' -free layer is formed in the base alloy. In the current alloy system, the transition of oxidation mechanism happens with increasing W content at 1100 °C; therefore, it is found that the alloys with W content less than 7% exhibit relative balance between oxidation resistance and solution strength.

Key words: third generation single crystal superalloy; oxidation resistance; tungsten

Corresponding author: Wang Xiaoguang, Candidate for Ph. D., Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62498312-602, E-mail: wxg973@126.com