

DOI:10.11973/jxgcl240225

电子束精炼 FGH4096 高温合金的高温氧化行为

李梦贤,李毅,谭毅,常凯,李鹏廷

(大连理工大学材料科学与工程学院,辽宁省载能束冶金与先进材料制备重点实验室,大连 116024)

摘要:通过电子束精炼技术制备了氧杂质质量分数仅为0.000 9%的FGH4096合金,在750 °C和900 °C下对该合金进行100 h恒温氧化试验,研究了氧化膜的表面形貌、截面结构及物相组成,分析了该合金的高温氧化行为,并与真空感应熔炼技术制备的氧杂质质量分数为0.001 6%的FGH4096合金进行对比。结果表明:与真空感应熔炼制备的合金相比,电子束精炼制备的FGH4096合金在相同条件下高温氧化后的单位面积氧化质量增量和氧化膜厚度均较小,750, 900 °C温度下的平均氧化速率均小于 $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,合金属于完全抗氧化级。在900 °C下氧化100 h后,合金氧化膜由最外层的 TiO_2 和 $\text{Co}(\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、中间层的 Cr_2O_3 以及内层的 Al_2O_3 组成。与真空感应熔炼制备的合金相比,电子束精炼制备的合金氧化膜更薄,孔隙更少,均匀性和致密性更好,合金内氧化程度更轻。在氧化初期,合金表面生成 TiO_2 和 Cr_2O_3 ,随着氧化时间的延长,外层形成的 $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ 与 Cr_2O_3 反应生成 $\text{Co}(\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石相,氧化膜逐渐致密,在低氧分压下于内层形成大量 Al_2O_3 。电子束精炼制备的合金内部氧杂质含量较低,缺陷数量较少,有效降低了合金内部n型半导体氧化物 Al_2O_3 沿晶界向内生长的速率,氧化膜厚度较小。

关键词:FGH4096高温合金;电子束精炼;杂质元素;抗氧化性能

中图分类号:TG174.2

文献标志码:A

文章编号:1000-3738(2025)03-0020-09

0 引言

FGH4096合金是一种常见的粉末高温合金,具有组织均匀、热加工变形性能好等优点,是制备高性能航空发动机涡轮盘、环形件及其他热端部件的关键材料,已应用于推重比为10以上的航空发动机上^[1-3]。在高温环境下长时服役时,粉末高温合金的氧化现象严重,这会降低航空发动机热端部件的服役寿命;同时发动机性能的不断提高也对高温合金涡轮盘的抗氧化性能提出了更高要求^[4]。研究表明,合金中的杂质元素(氧、硅、硫等)含量影响其抗氧化性能,杂质含量较低的合金的抗氧化性能较好。目前,有关粉末高温合金的高温氧化行为的研究主要集中在高温下形成的氧化膜结构方面^[9-11],对于杂质含量较低的粉末高温合金的抗氧化性能鲜有研究。

电子束精炼技术具有能量密度高、真空度高、可控性好等优点,是实现材料熔炼与提纯的一种有效

工艺。ZHUANG等^[12]通过电子束精炼技术制备了一种新型镍钴基合金并研究了其氧化行为,发现氧化后该合金具有较好的氧化膜结构。魏鑫等^[13]研究发现,通过电子束精炼技术制备的Inconel718合金具有良好的抗氧化能力。ZHAO等^[14]研究发现,通过电子束精炼技术制备得到的K417合金具有大的晶界密度和较少的杂质含量,抗氧化性能良好。以上研究均表明,电子束精炼可以显著降低合金中的杂质含量,提升高温合金的抗氧化性能,但上述研究均未深入解释杂质元素对高温合金抗氧化性能的影响机制。

作者通过电子束精炼技术制备了超纯净的FGH4096合金,在750 °C和900 °C下对该合金进行恒温氧化试验,研究了氧化膜的表面形貌、截面结构及物相组成,分析了该合金的高温氧化行为,并与真空感应熔炼技术制备的FGH4096合金进行对比,明确抗氧化性能与合金纯净度之间的相关性,这对于进一步提升粉末高温合金抗氧化性能具有重要意义。

1 试样制备与试验方法

试验材料为分别采用真空感应熔炼技术和电子

收稿日期:2024-05-07;修订日期:2025-01-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFA0705300)

作者简介:李梦贤(1999—),女,河北石家庄人,硕士研究生

通信作者(导师):谭毅教授

束精炼技术制备的FGH4096合金。采用XRF-1800型X射线荧光光谱仪和ONH-P型脉冲红外热导氧氮分析仪测得2种工艺制备的合金的化学成分如表1所示, 真空感应熔炼和电子束精炼技术制备合金的杂质氧元素质量分数分别为0.001 6%和0.000 9%, 可知电子束精炼合金的氧含量更低。采用SXL-1400℃型箱式马弗炉对试验合金进行固溶+时效热

处理, 即将合金铸锭以10 °C·min⁻¹的速率升温至1 130 °C并保温1 h, 空冷至室温, 然后在760 °C保温8 h, 空冷至室温。采用DK7735型电火花线切割机在试验合金上切割出尺寸为15 mm×10 mm×3 mm的薄片试样, 经研磨、抛光后用无水乙醇清洗, 然后置于DGG-9053A型电热恒温鼓风干燥箱中在60 °C下烘干。

表1 不同工艺制备得到FGH4096合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of FGH4096 alloy prepared by different processes

工艺	质量分数/%												
	Ni	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe	Nb	Zr	C	B	O
真空感应熔炼	余	18.07	12.47	3.87	3.84	2.12	3.59	0.003 1	0.62	0.06	0.044	0.019	0.001 6
电子束精炼	余	17.91	12.60	3.89	3.98	2.04	3.58	0.003 8	0.65	0.06	0.040	0.021	0.000 9

按照HB 5258—2000《钢及高温合金的抗氧化性测定方法》, 采用SXL-1400℃型箱式马弗炉进行恒温氧化试验。将氧化铝坩埚清洗并烘干, 置于温度高于试验温度50 °C的炉内焙烧5 h, 出炉冷却后移至干燥箱内静置1 h, 采用精度为0.1 mg的分析天平称取坩埚的质量, 重复5次焙烧步骤直至坩埚质量恒定; 将不同合金试样置于坩埚中, 试样与坩埚壁保持点接触, 分别在750 °C和900 °C下进行恒温氧化试验, 氧化时间分别为1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 h, 采用分析天平测得不同温度氧化不同时间时试样的质量, 计算单位面积氧化质量增量和平均氧化速率, 计算公式分别为

$$G^+ = \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (1)$$

$$v = \frac{\overline{G^+}}{t} \quad (2)$$

式中: G^+ 为单位面积氧化质量增量; m_1 为氧化试验前试样与坩埚的总质量; m_2 为氧化试验后试样与坩埚的总质量; S 为试样的表面积; t 为氧化时间; v 为平均氧化速率; $\overline{G^+}$ 为不同氧化时间下单位面积氧化质量增量平均值。

采用Empyrean型X射线衍射仪(XRD)分析氧化膜的物相组成, 采用铜靶, K_α 射线, 工作电压为40 kV, 工作电流为30 mA, 扫描范围 2θ 为20°~120°, 扫描速率为4(°)·min⁻¹。采用Zeiss Supra55型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察合金表面和截面氧化物形貌, 并用SEM附带的能谱仪(EDS)进行微区成分分析, 采用EPMA-1600型电子探针分析氧化膜截面的元素分布。

2 试验结果与讨论

2.1 氧化动力学曲线

由图1可以看出: 在相同氧化条件下, 与真空感应熔炼制备的合金相比, 电子束精炼制备合金的单位面积氧化质量增量较小, 表明该合金的氧化程度更轻; 随着氧化温度由750 °C升高至900 °C, 不同工艺制备的合金的单位面积氧化质量增量均增加; 在不同温度下, 不同工艺制备合金的单位面积氧化质量增量均随时间的延长而增大, 且均在前50 h内增加速率较大, 而在50~100 h范围增加速率变缓。

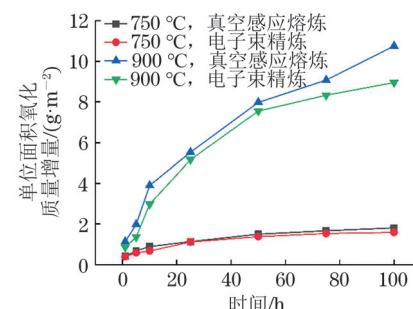


图1 不同工艺制备 FGH4096 合金在 750 °C 和 900 °C 下的氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curves at 750 °C and 900 °C of FGH4096 alloys prepared by different processes

在750, 900 °C氧化温度下, 真空感应熔炼制备合金的平均氧化速率分别为0.018 1, 0.107 5 g·m⁻²·h⁻¹, 电子束精炼制备合金的平均氧化速率分别为0.015 9, 0.089 5 g·m⁻²·h⁻¹。按照HB 5258—2000中的抗氧化性能评定方法, 除900 °C氧化温度下真空感应熔炼制备的合金属于抗氧化级, 其他条件下均属于完全抗氧化级。电子束精炼制备合金的平均氧化速率低于真空感应熔炼制备合金, 抗氧化性能更优。

氧化膜的生长速率不仅可以通过单位面积质量增量来描述, 还可以通过氧化膜厚度的变化来表示。由表2可以看出: 不同工艺制备FGH4096合金的氧

表2 不同工艺制备FGH4096合金在750 °C和900 °C氧化1 h和100 h的氧化膜厚度

Table 2 Oxidation layer thickness of FGH4096 alloy prepared by different processes after oxidation at 750 °C and 900 °C for 1 h and 100 h

工艺	氧化温度/°C	氧化时间/h	厚度/μm
真空感应熔炼	750	1	0.25
	750	100	1.28
	900	1	0.76
	900	100	8.62
电子束精炼	750	1	0.23
	750	100	0.75
	900	1	0.91
	900	100	7.80

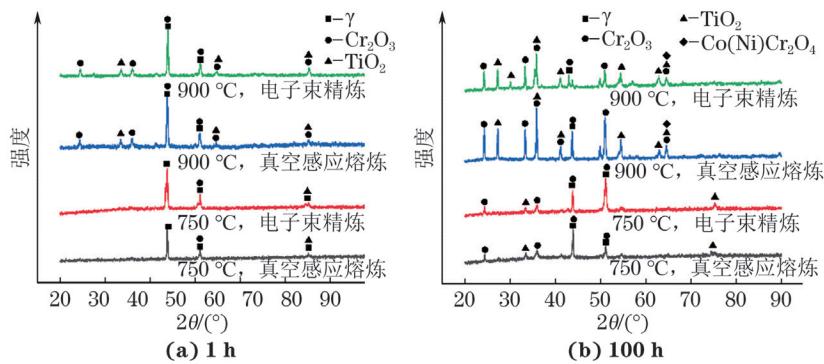


图2 在750, 900 °C下氧化不同时间后不同工艺制备FGH4096合金氧化膜的XRD谱

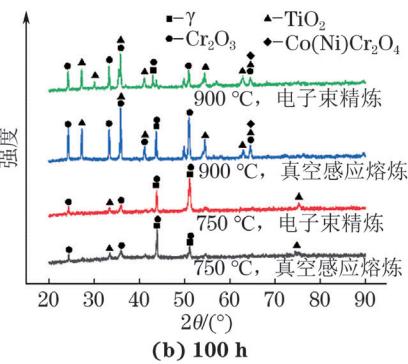
Fig. 2 XRD patterns of oxide film of FGH4096 alloy prepared by different processes after oxidation at 750 °C and 900 °C for different times

由图3和表3可以看出: 在750 °C氧化1 h后, 2种工艺制备的合金的氧化程度都很轻, 表面氧化物生长趋势及组成相似; 结合XRD谱, 表面颗粒状氧化物主要为Cr₂O₃和TiO₂(区域1和区域2), 由于氧化时间较短, 这些氧化物尚未充分发展, 周围大部分为未氧化的基体。当氧化时间延长至100 h后, 真空感应熔炼制备合金的表面氧化物颗粒长大聚集, 形成不规则块状凸起, 该处可能会产生应力集中, 块状凸起部位(区域3)主要由TiO₂组成, 而平面处(区域4)则富含Cr₂O₃; 电子束精炼合金表面平整, 均匀连续的TiO₂氧化物颗粒(区域9)弥散分布在表层, 为基体提供良好的保护作用^[15]。在900 °C下氧化1 h后, 真空感应熔炼合金表面部分区域(区域5)形成了Cr₂O₃和TiO₂覆盖层, 部分区域(区域6)的氧化膜剥落, 露出合金基体, 同时该区域还存在较多孔洞, 这

化膜厚度随氧化温度的升高而增大, 随氧化时间的延长而增大; 在相同氧化条件下, 电子束精炼制备合金的氧化膜厚度小于真空感应熔炼制备合金, 在750 °C, 900 °C氧化100 h后氧化膜厚度分别减小了28.91%, 9.51%。2种工艺制备合金的氧化膜增厚动力学与增重动力学呈现了相似的行为特征。

2.2 氧化膜形貌及物相组成

由图2可以看出, 在相同氧化条件下, 真空感应熔炼和电子束精炼制备合金氧化膜的氧化物种类及其衍射峰强度区别不大。在750 °C下氧化1 h后, 合金表面出现Cr₂O₃、TiO₂氧化物, 此时氧化物很少, 合金氧化程度轻; 当氧化时间延长至100 h时, 表面氧化物种类不变, 但含量增加。当氧化温度升高至900 °C时, 1 h短时氧化后表面氧化物的种类与750 °C下一致, 但含量更高, 氧化100 h后新增了尖晶石相Co(Ni)Cr₂O₄, 这表明在更高温度和更长时间下, 合金的氧化程度更高, 氧化反应更复杂。



为氧气向基体扩散提供了便利条件; 电子束精炼合金表面的TiO₂(区域10)形核长大, 聚集成弯曲条状, 表面氧化膜完好无损。在900 °C下氧化100 h后, 不同工艺制备的合金表面氧化物均生长成连续的氧化膜, 由弥散分布的TiO₂、Cr₂O₃(区域7)以及少量的Co(Ni)Cr₂O₄(区域8)组成, 氧化物尺寸增大; 真空感应熔炼合金表面氧化膜呈山脊状, 氧化物颗粒尺寸不均匀, 部分氧化物出现剥落趋势, 而电子束精炼合金表面氧化膜分布均匀, 氧化物颗粒尺寸均匀。

由图4可以看出: 在750 °C氧化1 h后, 电子束精炼合金的氧化程度很轻, 氧化膜较薄, 与基体间结合紧密, 真空感应熔炼制备合金表面氧化物与基体间结合不紧密; 在750 °C氧化100 h后, 电子束精炼制备合金表面氧化物颗粒长大, 氧化膜变厚, 厚度增幅比真空感应熔炼合金小, 膜厚均匀, 说明氧化速率均

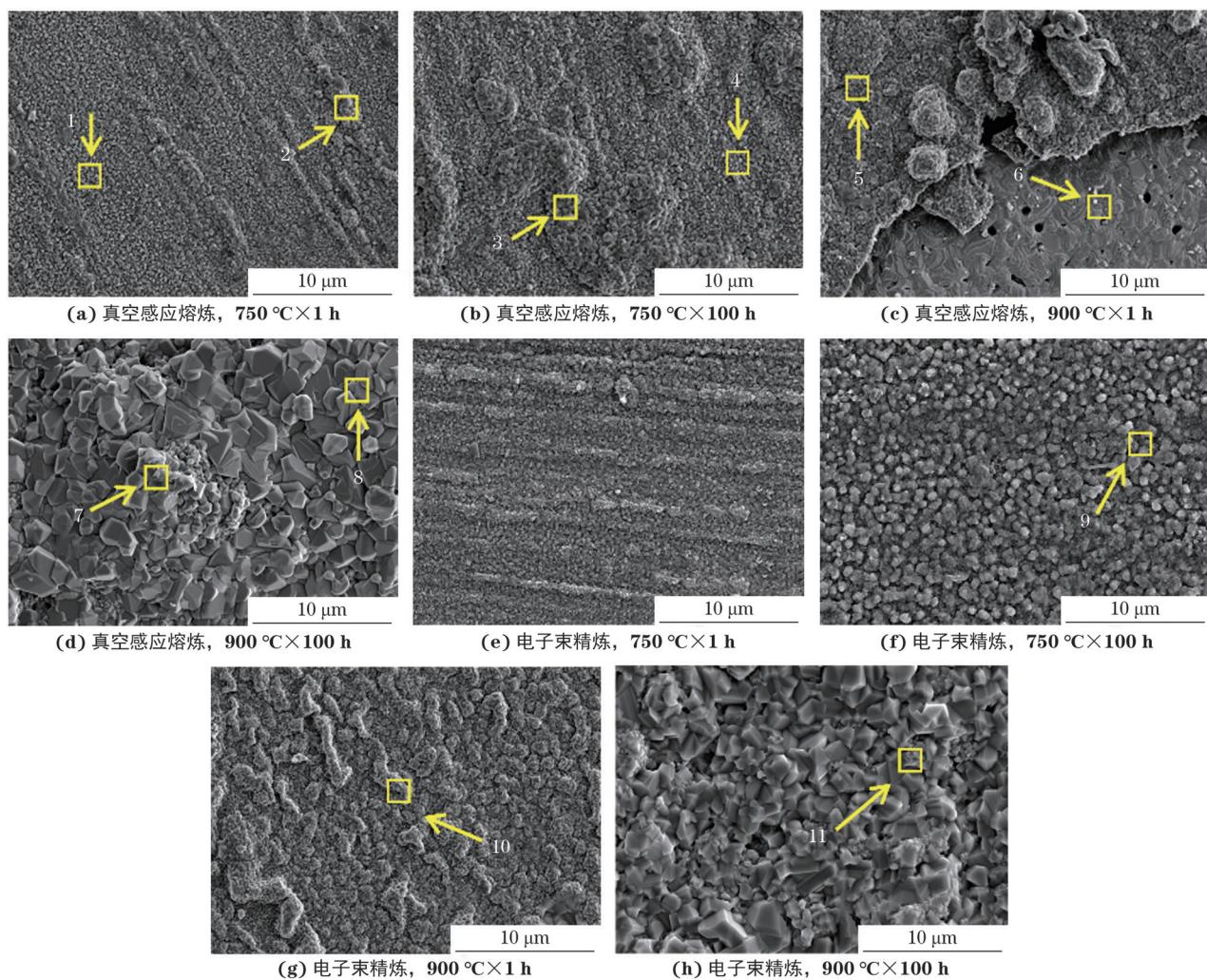


图3 不同工艺制备 FGH4096 合金在不同温度氧化不同时间的氧化膜表面形貌

Fig. 3 Oxide film surface morphology of FGH4096 alloy prepared by different processes after oxidation at different temperatures for different times: (a-d) vacuum induction melting and (e-h) electron beam refining

表3 图3中不同区域的EDS分析结果

Table 3 EDS analysis results of different areas shown in Fig. 3

区域	质量分数/%									
	O	Ti	Cr	Ni	Al	Co	W	Mo	Nb	
1	9.66	2.87	19.04	45.96	1.56	11.50	2.79	2.86	0	
2	14.32	6.98	20.65	35.01	2.04	8.38	2.41	2.71	0	
3	34.10	28.63	31.26	3.24	0.51	1.47	0.78	0	0	
4	23.22	5.83	45.47	12.27	1.92	6.32	1.76	0.32	0	
5	28.38	9.42	47.60	3.99	3.65	1.33	0.42	0	0	
6	0.85	0.32	9.52	60.94	0.38	15.32	5.15	4.00	0	
7	29.26	40.97	23.00	0.89	0.15	0.43	2.10	0	0	
8	21.22	2.20	48.90	3.96	0.63	22.96	0	0	0	
9	33.19	36.01	14.33	8.03	0.87	3.01	0.22	0.38	0	
10	29.77	31.56	21.04	5.83	1.90	7.22	0.39	0.67	0	
11	24.01	15.32	32.62	7.91	0.65	18.35	0.08	0.23	0	

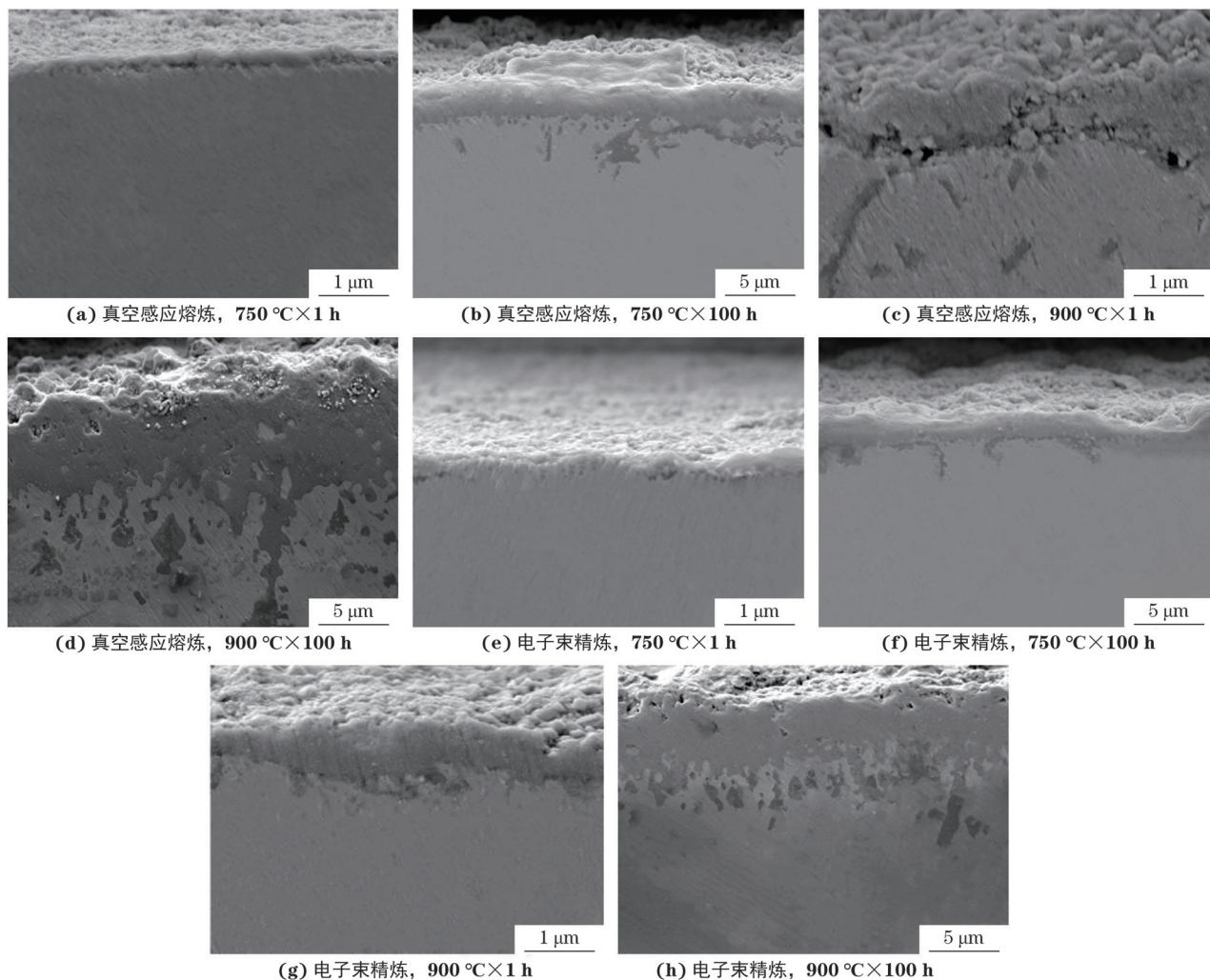


图4 不同工艺制备FGH4096合金在不同温度下氧化不同时间的氧化膜截面形貌

Fig. 4 Oxide film section morphology of FGH4096 alloy prepared by different processes after oxidation at different temperatures for different times: (a-d) vacuum induction melting and (e-h) electron beam refining

匀, 而真空感应熔炼制备合金表面氧化膜形成了山脊状轮廓, 氧化速率不均匀。在900 °C氧化1 h后, 电子束精炼制备合金表面氧化膜与基体结合紧密, 真空感应熔炼制备合金表面氧化膜受损, 出现剥落现象; 在900 °C氧化100 h后, 电子束精炼合金表面

氧化膜显著增厚, 最外层呈山脊状轮廓, 氧化膜表面可见少量微孔, 最内层则分布着棒条状氧化物, 与真空感应熔炼合金相比, 电子束精炼制备合金氧化膜中的孔隙更少, 内氧化程度更轻, 氧化膜更薄。

由图5可以看出, 在900 °C下氧化100 h后, 电子

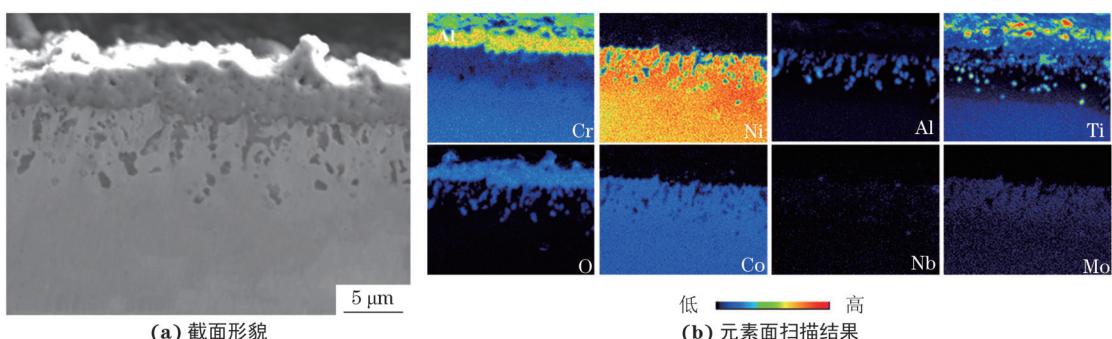


图5 电子束精炼FGH4096合金在900 °C下氧化100 h的氧化膜截面形貌和元素面扫描结果

Fig. 5 Section morphology (a) and element surface scan results (b) of oxide film of electron beam refined FGH4096 alloy after oxidation at 900 °C for 100 h

束精炼合金表面氧化膜呈三层结构, 结合XRD谱可知, 其最外层由弥散分布的 TiO_2 及少量 $\text{Co}(\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 组成, 中间层以 Cr_2O_3 为主, 内层为均匀分布的棒状 Al_2O_3 , 同时 Al_2O_3 层内部存在少量钛元素偏聚。 Al_2O_3 在合金基体中沿晶界生长, 会阻碍 Cr^{3+} 的扩散, 抑制 Cr_2O_3 膜的生长并减少合金内部孔洞的数量, 从而提高氧化膜与基体的结合力, 降低合金的氧化速率^[16]。

相较于750 °C, 合金在900 °C下的氧化行为更显著, 故对900 °C下的氧化行为进行分析。如图6所示, 在900 °C下氧化初期(1 h), 氧分子在范德华力的作用下吸附在合金表面, 随后分解为氧原子并扩散到基体中, 与基体中合金元素发生反应, 氧化物开始形核, 基体表面形成平整的氧化物薄膜。此时控制氧化膜生长速率的主要因素是氧气与金属在固/气界面的化学反应。钛的扩散速率及其对氧的亲和度都大于铬^[17-18], 在热力学和动力学角度上, TiO_2 比 Cr_2O_3 更容易生成, 但是由于基体中铬含量较高,

因此 TiO_2 与 Cr_2O_3 同时生成。随着表面钛、铬的消耗, 基体内部钛、铬元素向外部扩散, 继续与氧原子发生反应, 因此氧化膜增厚。由于基体中铬元素含量较高, 因此 Cr_2O_3 生成数量较多。随着氧化时间的延长, 钛在 Cr_2O_3 氧化膜中扩散, 在此过程中, Ti^{4+} 取代 Cr^{3+} , 在 Cr_2O_3 结构中形成阳离子空位, 促进了 TiO_2 的生成^[19]。根据Richardson-Ellingham图^[20-22], TiO_2 形成的自由能低于 Cr_2O_3 , 因此 TiO_2 氧化膜更加致密。镍、钴与氧的亲和度较低, 氧化初期未观察 NiO 、 CoO 的生成。但随着氧化时间的延长, 形成的 $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}$ 在外层与 Cr_2O_3 经过复杂的氧化反应生成 $\text{Co}(\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石相。同时, 随着氧化过程的进行, 合金表面会形成致密的氧化膜, 导致合金/氧化物界面上的有效氧分压大大降低, Al_2O_3 在900 °C时的平衡氧分压远低于 TiO_2 和 Cr_2O_3 , 且铝对氧的亲和度很高, 更大程度上促进了内层 Al_2O_3 的生成。 Al_2O_3 的形成阻碍了钛元素的扩散, 因此 Al_2O_3 层内部产生了偏聚的钛元素。

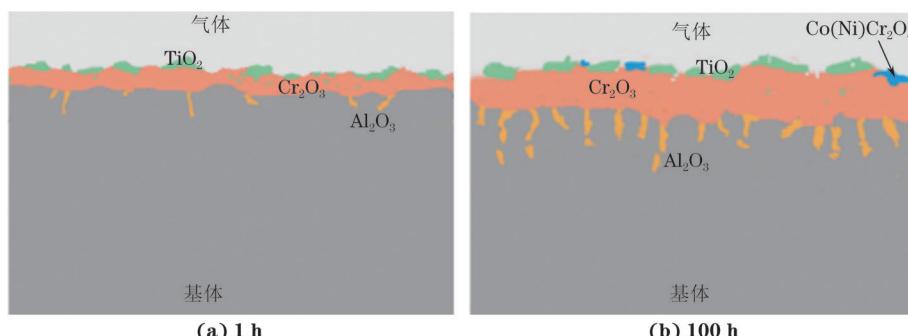


图6 电子束精炼FGH4096合金在900 °C下的氧化膜生长示意

Fig. 6 Schematic of oxide film growth at 900 °C of electron beam refined FGH4096 alloy

2.3 氧杂质元素对抗氧化性能的影响

FGH4096合金氧化膜中存在的 TiO_2 、 Al_2O_3 等都属于n型氧化物, Cr_2O_3 、 $\text{Co}(\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 等则属于p型氧化物^[23-24]。p型氧化物的生长速率主要由大气中的氧分压决定, 而n型氧化物的生长速率主要由基体/氧化膜界面处的氧分压决定^[25]。电子束精炼技术制备的FGH4096合金基体中的溶解氧原子较少, 金属/氧化物界面的氧分压较低, 从而减缓了n型半导体氧化物 Al_2O_3 向内扩散的速率^[26-28]。根据Wagner模型, 绘制FGH4096合金在900 °C氧化过程中原子扩散机理, 如图7所示。FGH4096合金中的点缺陷主要包括空位和间隙, 氧通过间隙扩散机制进行迁移, 而间隙扩散系数通常比晶体的自扩散系数大得多^[25], 这使得氧在FGH4096合金中快速扩散。FGH4096合金中的氧杂质离子会替代氧化膜

中的 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{4+} 、 Co^{2+} , 由于氧杂质离子与这些离子的尺寸不同, 导致在替代过程中周围晶格发生畸变, 促进空位的形成, 而空位为氧和 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 等离子提供了扩散通道, 进一步加速氧化反应。电子束精炼FGH4096合金的氧质量分数低于真空感应熔炼合金, 氧化过程中的缺陷数量较少, 有效降低了氧化膜的生长速率。因此, 具有较低氧含量的电子束精炼FGH4096合金的氧化膜厚度较小。

3 结 论

(1) 与真空感应熔炼FGH4096合金相比, 电子束精炼FGH4096合金的杂质氧含量较低, 在相同条件下高温氧化后的单位面积氧化质量增量和氧化膜厚度均较小, 700, 900 °C氧化温度下的平均氧化速率

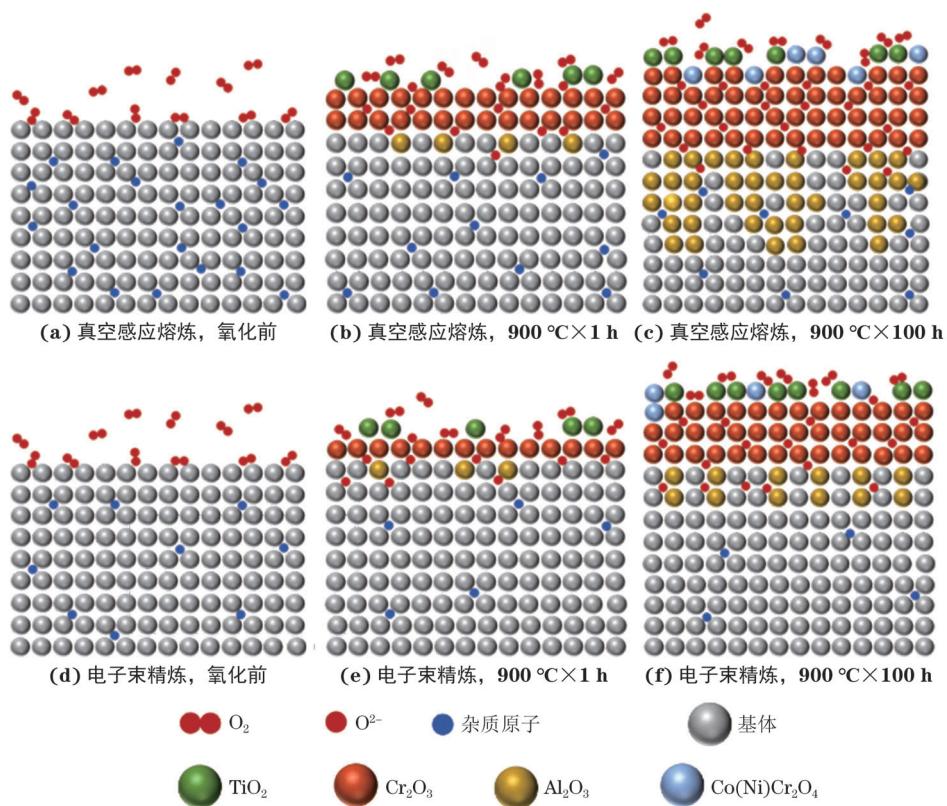


图7 不同工艺制备FGH4096合金氧化前和900 °C氧化不同时间的原子扩散机理示意

Fig. 7 Schematic of atomic diffusion mechanism of FGH4096 alloy prepared by different processes before oxidation (a, d) and after oxidation at 900 °C for different times (b–c, e–f)

均小于 $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 合金属于完全抗氧化级, 抗氧化性能较好。

(2) 在900 °C下氧化100 h后, 电子束精炼合金的氧化膜由最外层的TiO₂和Co(Ni)Cr₂O₄、中间层的Cr₂O₃以及内层的Al₂O₃组成。与真空感应熔炼制备的合金相比, 电子束精炼合金的氧化膜更薄, 孔隙更少, 均匀性和致密性更好, 内氧化程度更轻。

(3) 在氧化初期, 电子束精炼FGH4096合金表面生成TiO₂和Cr₂O₃, 随着氧化时间的延长, 外层形成的Co(Ni)O与Cr₂O₃反应生成Co(Ni)Cr₂O₄尖晶石相, 氧化膜逐渐致密, 在低氧分压下于内层生成大量Al₂O₃; 电子束精炼FGH4096合金中氧杂质含量较低, 缺陷数量较少, 有效降低n型半导体氧化物Al₂O₃沿晶界向内生长的速率, 氧化膜厚度较小。

参考文献:

- [1] 王增强. 高性能航空发动机制造技术及其发展趋势[J]. 航空制造技术, 2007, 50(1): 52-55.
WANG Z Q. Advanced manufacturing technology of aeroengine [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2007, 50(1): 52-55.
- [2] 滕庆. 热等静压制备镍基粉末高温合金的工艺与组织性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- [3] TENG Q. Processing, microstructure and mechanical properties of nickel-based PM superalloy prepared by hot isostatic pressing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.
- [4] 谭黎明. Co、Cr、W、Mo和C元素对粉末高温合金FGH4097组织和性能的影响[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2015.
TAN L M. Effects of Co, Cr, W, Mo and C on microstructure and mechanical properties of FGH4097 PM superalloy[D]. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute, 2015.
- [5] 嵇春艳, 黄蕾, 徐家乐, 等. 超声振动辅助激光熔覆IN718-Hf涂层的抗高温氧化性能[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 199-208.
JI C Y, HUANG L, XU J L, et al. High-temperature oxidation resistance of IN718-Hf coating by ultrasonic vibration-assisted laser cladding[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 199-208.
- [6] 王泽宇. 硫含量对一种单晶高温合金抗氧化性能及持久性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.
WANG Z Y. Effect of sulfur content on oxidation resistance and stress rupture property of a single crystal superalloy[D]. Shenyang: Shenyang University of

- Technology, 2023.
- [6] BEN ABDERRAZIK G, MOULIN G, HUNTZ A M, et al. Influence of impurities, such as carbon and sulphur, on the high temperature oxidation behaviour of $Fe_{72}Cr_{23}Al_5$ alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19(10): 3173-3184.
- [7] KLEIN L, SHEN Y, KILLIAN M S, et al. Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel γ/γ' -strengthened Co-base superalloys[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(9): 2713-2720.
- [8] 闫海居, 刘质彬, 王二鹏, 等. 硅添加量对Ni-5Al高温合金高温抗氧化性能的影响[J]. 机械工程材料, 2019, 43(5): 49-53.
- YAN H J, LIU Z B, WANG E P, et al. Effect of Si addition amount on high temperature oxidation resistance of Ni-5Al superalloy[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2019, 43(5): 49-53.
- [9] ZHENG L, ZHANG M C, DONG J X. Oxidation behavior and mechanism of powder metallurgy Rene95 nickel based superalloy between 800 and 1 000 °C [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(24): 7510-7515.
- [10] YU C T, WANG Q C, CHEN M H, et al. Microstructures and oxidation behavior of PM Ni-based superalloy FGH97 with in situ carbide precipitates [J]. *Corrosion Science*, 2023, 220: 111295.
- [11] ZHENG L, ZHANG M C, CHELLALI R, et al. Investigations on the growing, cracking and spalling of oxides scales of powder metallurgy Rene95 nickel-based superalloy[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(23): 9762-9767.
- [12] ZHUANG X P, TAN Y, YOU X G, et al. High temperature oxidation behavior and mechanism of a new Ni-Co-based superalloy[J]. *Vacuum*, 2021, 189: 110219.
- 魏鑫, 赵龙海, 谭毅, 等. 电子束精炼Inconel718合金的高温氧化行为[J]. 机械工程材料, 2018, 42(5): 1-8.
- WEI X, ZHAO L H, TAN Y, et al. High temperature oxidation behavior of electron beam refined Inconel718 alloy[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2018, 42(5): 1-8.
- [14] ZHAO L H, TAN Y, SHI S, et al. High temperature oxidation behavior of electron beam smelted K417 superalloy[J]. *Vacuum*, 2019, 170: 108979.
- [15] YE X J, YANG B B, NIE Y, et al. Influence of Nb addition on the oxidation behavior of novel Ni-base superalloy[J]. *Corrosion Science*, 2021, 185: 109436.
- [16] XU W G, HAO W J, LI Y J, et al. Effects of trace aluminum and titanium on high temperature oxidation behavior of Inconel 690 alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2023, 59(12): 1547-1558.
- [17] 刘来娣, 丁彪, 任维丽, 等. DZ445镍基高温合金高温长时间氧化形成的多层膜结构[J]. *金属学报*, 2023, 59(3): 387-398.
- LIU L D, DING B, REN W L, et al. Multilayer structure of DZ445 Ni-based superalloy formed by long time oxidation at high temperature[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2023, 59(3): 387-398.
- [18] SEMIATIN S L, KRAMB R C, TURNER R E, et al. Analysis of the homogenization of a nickel-base superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(6): 491-495.
- [19] 施建军, 操光辉. 激光选区熔化制备的Inconel 718合金抗氧化性能研究[J]. *上海金属*, 2023, 45(6): 55-62.
- SHI J J, CAO G H. Research on oxidation resistance of Inconel 718 alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Shanghai Metals*, 2023, 45(6): 55-62.
- [20] HASEGAWA M. Ellingham diagram[M]//Treatise on Process Metallurgy. Amsterdam: Elsevier, 2014: 507-516.
- [21] REN W L, OUYANG F F, DING B, et al. The influence of $CrTaO_4$ layer on the oxidation behavior of a directionally-solidified nickel-based superalloy at 850-900 °C [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 724: 565-574.
- [22] QIN L, PEI Y L, LI S S, et al. Role of volatilization of molybdenum oxides during the cyclic oxidation of high-Mo containing Ni-based single crystal superalloys[J]. *Corrosion Science*, 2017, 129: 192-204.
- [23] 陈旭, 杨佳星, 宋博, 等. 成膜电位对2205双相不锈钢在NaCl溶液中电化学行为的影响[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2020, 40(6): 52-58.
- CHEN X, YANG J X, SONG B, et al. Effect of film-formation potentials on electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel[J]. *Journal of Liaoning Shihua University*, 2020, 40(6): 52-58.
- [24] 慕伟意. 铝在高温水蒸汽中氧化行为及表面氧化膜性能的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2004.
- MU W Y. Studies on oxidation behavior and properties of surface oxide film of aluminum in high-temperature water vapor[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2004.
- [25] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- LI T F. High temperature oxidation and thermal corrosion of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [26] SKELDON M, CALVERT J M, LEES D G. An investigation of the growth-mechanism of Cr_2O_3 on pure

- chromium in 1 atm oxygen at 950 °C [J]. Oxidation of Metals, 1987, 28(1): 109-125.
- [27] LE GALL M, HUNTZ A M, LESAGE B, et al. Self-diffusion in α -Al₂O₃ and growth rate of alumina scales formed by oxidation: Effect of Y₂O₃ doping [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(1): 201-211.
- [28] LI Y, TAN Y, YOU X G, et al. Effect of trace impurity elements on the high-temperature oxidation resistance of a high-purity nickel-based superalloy [J]. Corrosion Science, 2023, 211: 110904.

High Temperature Oxidation Behavior of FGH4096 Superalloy Prepared by Electron Beam Refining

LI Mengxian, LI Yi, TAN Yi, CHANG Kai, LI Pengting

(Key Laboratory for Energy Beam Metallurgy and Advanced Materials Preparation of Liaoning Province, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The FGH4096 alloy with an oxygen impurity mass fraction of only 0.000 9% was prepared by electron beam refining, and was subjected to constant temperature oxidation tests at 750 °C and 900 °C for 100 h. The surface morphology, cross-section structure, and phase composition of the oxide film were investigated, and the high temperature oxidation behavior of the alloy was analyzed and compared with that of the FGH4096 alloy with an oxygen impurity mass fraction of 0.001 6% prepared by vacuum induction melting. The results show that compared with those of the alloy prepared by vacuum induction melting, the increment of oxidizing mass per unit area and the thickness of oxide film of the FGH4096 alloy prepared by electron beam refining after high temperature oxidation under the same conditions were smaller, and the average oxidation rates at the oxidizing temperatures of 750, 900 °C were both less than 0.1 g • m⁻² • h⁻¹; the alloy was complete oxidation resistant. After oxidation at 900 °C for 100 h, the oxide film of the alloy consisted of TiO₂ and Co(Ni)Cr₂O₄ in the outermost layer, Cr₂O₃ in the middle layer and Al₂O₃ in the inner layer. Compared with those of the alloy prepared by vacuum induction melting, the oxide film of the alloy prepared by electron beam refining was thinner with less porous and better uniformity and densification, and the alloy had lighter degree of internal oxidation. At the initial stage of oxidation, TiO₂ and Cr₂O₃ were formed on the surface of the alloy. With the extension of oxidation time, Co(Ni)O generated in the outer layer reacted with Cr₂O₃ to form Co(Ni)Cr₂O₄ spinel phase; the oxide film was gradually dense, and a large amount of Al₂O₃ was formed in the inner layer at low oxygen partial pressure. The content of oxygen impurities in the alloy by electron beam refining was relatively low, the number of defects was relatively few, which effectively reduced the growth rate of n-type semiconductor oxide Al₂O₃ along the grain boundaries, resulting in the relatively small oxide film thickness.

Key words: FGH4096 superalloy; electron beam refining; impurity element; oxidation resistance