引用格式：杨文慧，刘德林，田高峰，等．两种粉末冶金高温合金的热腐蚀行为[J]．材料工程，2026，54(7)：212-221.
YANG Wenhui，LIU Delin，TIAN Gaofeng，et al.Hot corrosion behavior of two powder metallurgy superalloys[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(7)：212-221.

两种粉末冶金高温合金的热腐蚀行为

杨文慧[1,2,3]，刘德林[1,2,3]，田高峰[4]，牟仁德[1,2,3*]
（1 中国航发北京航空材料研究院 表面工程研究所，北京 100095；2 中国航发北京航空材料研究院 中国航发航空材料先进腐蚀与防护重点实验室，北京 100095；3 中国航发北京航空材料研究院 航空防护涂层重点学科与技术研究中心，北京 100095；4 中国航发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：为明确成分优化对粉末冶金高温合金热腐蚀行为的作用机制，以一种新型粉末冶金高温合金（以下简称新合金）和FGH96合金为研究对象，在700、750 ℃和800 ℃下开展燃气热腐蚀与涂盐热腐蚀实验，结合X射线衍射仪、扫描电镜、电子探针显微分析等方法对合金的热腐蚀行为进行分析。结果表明：两种合金的燃气热腐蚀机制为加速氧化，涂盐热腐蚀机制为氧化和硫化的协同作用。与FGH96合金相比，新合金具有更优异的抗热腐蚀性能，800 ℃下尤为显著。该现象主要归因于新合金中Co元素和Al元素含量的增加，高Co和Al含量促进连续、完整的Cr_2O_3和Al_2O_3膜在合金表面快速形成，并且高Co含量可以通过第三元素效应抑制Al的内氧化和减少S向内扩散，使Al_2O_3膜完整且连续，从而保护合金基体，降低合金氧化速率和硫化速率。

关键词：粉末冶金高温合金；热腐蚀；氧化；硫化
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000013　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000013
中图分类号：TG113.12　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)07-0212-10

Hot corrosion behavior of two powder metallurgy superalloys

YANG Wenhui[1,2,3]，LIU Delin[1,2,3]，TIAN Gaofeng[4]，MU Rende[1,2,3*]
（1 Surface Engineering Institution，AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials，Beijing 100095，China；2 AECC Key Laboratory of Advanced Corrosion and Protection on Aviation Material，AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials，Beijing 100095，China；3 Fundamental Science Laboratory on Aerospace Protective Coatings，AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials，Beijing 100095，China；4 Science & Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory，AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials，Beijing 100095，China）

Abstract：To clarify the effect of composition optimization on the hot corrosion behavior of powder metallurgy superalloys，a new powder metallurgy superalloy（hereinafter referred to as the new alloy）and FGH96 superalloy are selected as research objects. Gas hot corrosion and salt-coated hot corrosion tests are carried out at 700，750 ℃，and 800 ℃，and the hot corrosion behavior are analyzed by X-ray diffraction（XRD），scanning electron microscopy（SEM），and electron probe micro analysis（EPMA）. The results show that the gas hot corrosion mechanism for both alloys is accelerated oxidation，while the salt-coated hot corrosion mechanism involves the synergistic effect of oxidation and sulfidation. Compared with the FGH96 alloy，the new alloy exhibits superior hot corrosion resistance，particularly at 800 ℃. This phenomenon is mainly attributed to the increasing contents of Co and Al element in the new alloy. The high Co and Al contents promote the rapid formation of continuous and dense Cr_2O_3 and Al_2O_3 scales on the alloy surface. Moreover，the high Co content suppresses the internal oxidation of Al and reduces the inward diffusion of sulfur through the third-element effect，resulting in a complete and continuous Al_2O_3 scale. This effectively protects the alloy substrate and reduces the oxidation and sulfidation rates of the alloy.

Key words：powder metallurgy superalloy；hot corrosion；oxidation；sulfidation

粉末冶金高温合金是继非真空熔炼、真空熔炼高温合金后应运而生的第三代高温合金，其出现标志着高温合金生产工艺技术的又一次飞跃。相较于传统熔炼高温合金，粉末冶金高温合金具有组织均匀、无宏观偏析、合金化程度高、屈服强度和疲劳性能好等优点，因此成为先进航空发动机涡轮盘的首选材料[1]。现阶段，航空发动机朝着高推重比、高服役温度、长使用寿命方向不断发展，涡轮盘等热端部件服役环境愈发严苛，不仅需要承受更高的高温载荷，还需要抵御复杂燃气环境下的热腐蚀损伤，这也对粉末冶金高温合金的高温强度、高温蠕变性能以及抗热腐蚀性能提出了更高要求[2]。目前工程领域广泛应用的第二代粉末合金 FGH96（成分为 15.8Cr-2.2Al-13.0Co-3.8Ti-4.1W-4.3Mo-0.8Nb-Ni，质量分数/%，下同），虽能满足常规工况下的使用需求，但在高温服役场景中，其高温强度储备不足、抗热腐蚀性能有限，且合金内部易析出 TCP 等有害相，影响其组织稳定性。并且，航空燃料中普遍含有 S、Cl、Na、K 等杂质元素，在燃料燃烧过程中，杂质会与空气中的氧气、海洋环境下的高浓度 NaCl 发生化学反应，生成 Na_2SO_4-NaCl 混合熔盐并附着于涡轮部件表面，进而诱发严重的热腐蚀失效[3-4]。热腐蚀会直接导致合金表层元素贫化、表面力学性能骤降、微裂纹萌生扩展，最终引发部件提前失效，大幅缩短发动机服役寿命，因此，攻克高温合金高温抗热腐蚀难题，已成为新一代粉末冶金高温合金研发的重点。

针对第二代粉末合金的性能短板，国内外学者围绕合金成分优化、微观组织调控开展了大量研究。任延杰等[5]研究发现，Co 和 Al 的协同增加可促进合金保护膜的快速形成与连续性，但元素对粉末冶金高温合金热腐蚀行为的影响机制尚不明确。一般而言，镍基高温合金的抗氧化/热腐蚀性能主要取决于 Cr/Al 含量，该含量与 Cr_2O_3/Al_2O_3 保护性氧化膜密切相关[6-8]。与 Cr_2O_3 氧化膜相比，Al_2O_3 氧化膜在 871 ℃以上具有更优异的抗氧化性能[9-10]，而在熔盐环境下，Cr_2O_3 的抗热腐蚀性能优于 Al_2O_3[11-12]。Co 元素能够改善材料高温下的力学性能，但是 Co 对抗氧化性能的效果并不清晰，不同研究者持有不同的看法。Choi 等[13]研究表明，Ni_3Al 基合金添加 Co 元素后抗恒温氧化性能稍有提高，而 1000～1200 ℃抗循环氧化性能下降。Weiser 等[14]研究报道，Ni-9Al-8W-8Cr（原子分数/%）合金中 Co 取代 Ni 后，其低温（≤850 ℃）抗氧化性能有所提高。Ismail 等[15]研究表明，随 Co 含量增加，Co-Ni 基合金 800 ℃下的抗氧化性能会下降。因此，Co 对抗氧化性能的影响是复杂的，可能受其他元素、环境和温度的影响。然而，Co 元素的添加有利于提高镍基高温合金的抗热腐蚀性能[16-17]。

以第二代粉末合金 FGH96 为参照体系，中国航发北京航空材料研究院研制出一种新型粉末冶金高温合金（以下简称新合金）[18-19]。新合金在成分设计上进行了系统优化，优化后新合金的服役温度提升至 800 ℃。本工作对新合金和 FGH96 合金的燃气热腐蚀和涂盐热腐蚀行为进行研究，通过腐蚀动力学分析、微观腐蚀形貌观察、物相分析等系统探究两种合金在热腐蚀环境下的腐蚀演变规律，深入揭示其热腐蚀损伤机制，全面剖析成分差异对合金热腐蚀行为、腐蚀产物、耐热腐蚀性能的影响，明确新合金相较于 FGH96 合金的抗热腐蚀性能优势及内在机理，为新一代粉末冶金高温合金的成分优化、性能提升及工程化应用提供理论依据与实验支撑。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

新合金和 FGH96 合金的化学成分，如表 1 所示。将热处理后的两种合金试棒加工成 30 mm × 10 mm × 1.5 mm 的方片状试样，试样表面粗糙度 R_a 为 0.8 μm。

表 1　新合金和 FGH96 合金化学成分（质量分数/%）

Table 1　Chemical compositions of new alloy and FGH96 alloy (mass fraction/%)

Sample	Cr	Al	Co	Ti	W	Mo	Nb	Ta	Ni
New alloy	13.0	3.6	20.0	3.5	4.3	2.9	0.8	1.5	Bal.
FGH96	15.8	2.2	13.0	3.8	4.1	4.3	0.8		Bal.

1.2　实验方法

1.2.1　燃气热腐蚀

燃气热腐蚀实验参照 HB 7740—2004 进行。实验原理是：通过腐蚀实验装置将压缩空气、航空煤油和人造海水混合燃烧形成的燃气持续喷射至试样表面实现腐蚀，可真实模拟涡轮部件高温、腐蚀介质与冷热循环的服役工况。人造海水的成分为氯化物盐，主要包括 NaCl 和 KCl。

参照 HB 7740—2004 配制人造海水，然后将新合金和 FGH96 合金试样置于腐蚀实验装置的工作区，分别在 700、750 ℃和 800 ℃腐蚀 25、50、75、100 h。取 3 件平行试样，实验前用游标卡尺测量试样尺寸，实验过程中每 25 h 测试试样的质量，根据式（1）计算单位面积质量变化。

$$\Delta G=(m_i-m_0)/S \tag{1}$$

式中：ΔG 为单位面积质量变化，g/m²；m_i 为各称量点

试样质量，g；m_0为试样原始质量，g；S为试样原始表面积，m^2。

根据式(2)计算腐蚀速率，腐蚀速率取3件平行试样的平均值。

$$K=(m_0-m_1)/(S\cdot t) \quad (2)$$

式中：K为腐蚀速率，$g/(m^2\cdot h)$；m_1为清除腐蚀产物后的试样质量，g；t为实验时间，h。为进行比较，在700、750 ℃和800 ℃下对试样进行恒温氧化实验。

1.2.2 涂盐热腐蚀

涂盐热腐蚀实验参照HB 20401—2016进行，腐蚀介质以硫酸盐为主，成分为95%Na_2SO_4+5%NaCl。首先，采用雾化装置将配制好的盐水进行雾化，然后将盐均匀地沉积在试样表面，沉积量为(3±0.5) g/m^2。将试样置于智能箱式高温炉中，在700、750 ℃和800 ℃下腐蚀20、40、60、80、100 h共5个周期。前4个周期每周期结束后将试样从炉中取出冷却2 h，然后在沸水中清洗15 min以溶解残留在试样表面的盐，最后用丙酮和酒精超声波清洗、烘干，重新沉积盐进行下一周期的实验。

取3件平行试样进行涂盐热腐蚀实验，实验前用游标卡尺测量试样尺寸，实验过程中每20 h测试试样的质量，单位面积质量变化和腐蚀速率由式(1)，(2)计算获得，腐蚀速率取3件平行试样的平均值。

2 结果与分析

2.1 燃气热腐蚀实验

2.1.1 两种合金实验结果对比

图1为800 ℃时新合金与FGH96合金在不同周期下的燃气热腐蚀质量变化动力学曲线。可以看出，两种合金的质量变化曲线基本遵循抛物线规律。在腐蚀初期，腐蚀速率稍大，随着时间的增加，腐蚀速率逐渐降低。图2为不同温度下新合金与FGH96合金燃气热腐蚀速率。可知，不同温度下FGH96合金的腐蚀速率均高于新合金，尤其是在800 ℃下。

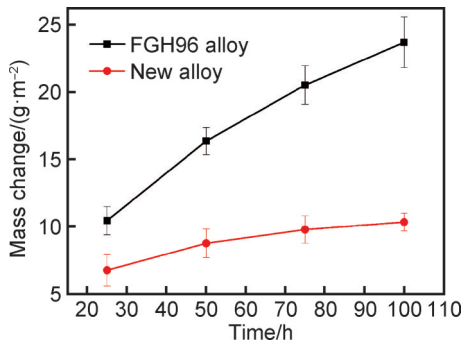


图1 800 ℃时新合金与FGH96合金在不同周期的燃气热腐蚀质量变化动力学曲线

Fig.1 Gas hot corrosion mass change kinetic curves of new alloy and FGH96 alloy at different time at 800 ℃

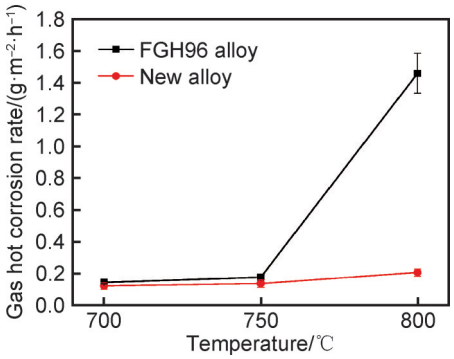


图2 不同温度下新合金与FGH96合金燃气热腐蚀速率

Fig.2 Gas hot corrosion rate of new alloy and FGH96 alloy at different temperatures

图3，4分别为新合金和FGH96合金800 ℃燃气热腐蚀25 h后的截面形貌及对应的元素面分布。可知，在腐蚀初始阶段，新合金表面形成连续的Cr_2O_3、Al_2O_3及CoO膜，基体内部未见明显的内氧化现象，氧化层的厚度约为4 μm。而FGH96合金表面的Cr_2O_3膜较薄，仅约2.5 μm，总氧化膜厚度为4.4 μm左右(包括Cr_2O_3层和Al的内氧化区域)，而且未形成连续的Al_2O_3及CoO膜，Al元素发生严重的内氧化，Al_2O_3嵌入合金内部。造成以上差异的原因主要是，两种合金的Co、Al元素含量存在明显差异。首先，新合金的Co含量(20.0%)显著高于FGH96合金的(13.0%)。相关研究表明[14]，在较低的温度下(≤850 ℃)，Cr在Co中的扩散系数大于其在Ni中的扩散系数，因此，Co含量的增加促进Cr的向外扩散，提高其抗氧化性能。Co含量的增加使得γ′体积分数增加，提高了Cr在γ基体中的含量[8]。并且，Co元素向外扩散并发生氧化，该氧化层会诱导空位通量并促进氧向内扩散，同时驱动Cr元素在氧化膜/基体界面处富集。以上所有因素共同作用促进连续Cr_2O_3膜在新合金表面短时间内快速形成。随着Cr_2O_3膜的生长，Cr_2O_3膜/基体界面的氧分压进一步下降，Al的选择性氧化开始，因此，在Cr_2O_3膜/基体界面处形成连续的Al_2O_3膜。该现象表明，Co含量的增加通过第三元素效应在某种程度上促进Al_2O_3的生长，抑制Al的内氧化，减少S的内渗[20-21]。其次，新合金的Al含量(3.6%)明显高于FGH96合金的(2.2%)，使得合金有足够的Al元素来形成连续的Al_2O_3膜，从而保护基体[22]。

2.1.2 燃气热腐蚀机制分析

为揭示合金腐蚀机制差异，准确反映合金在实际

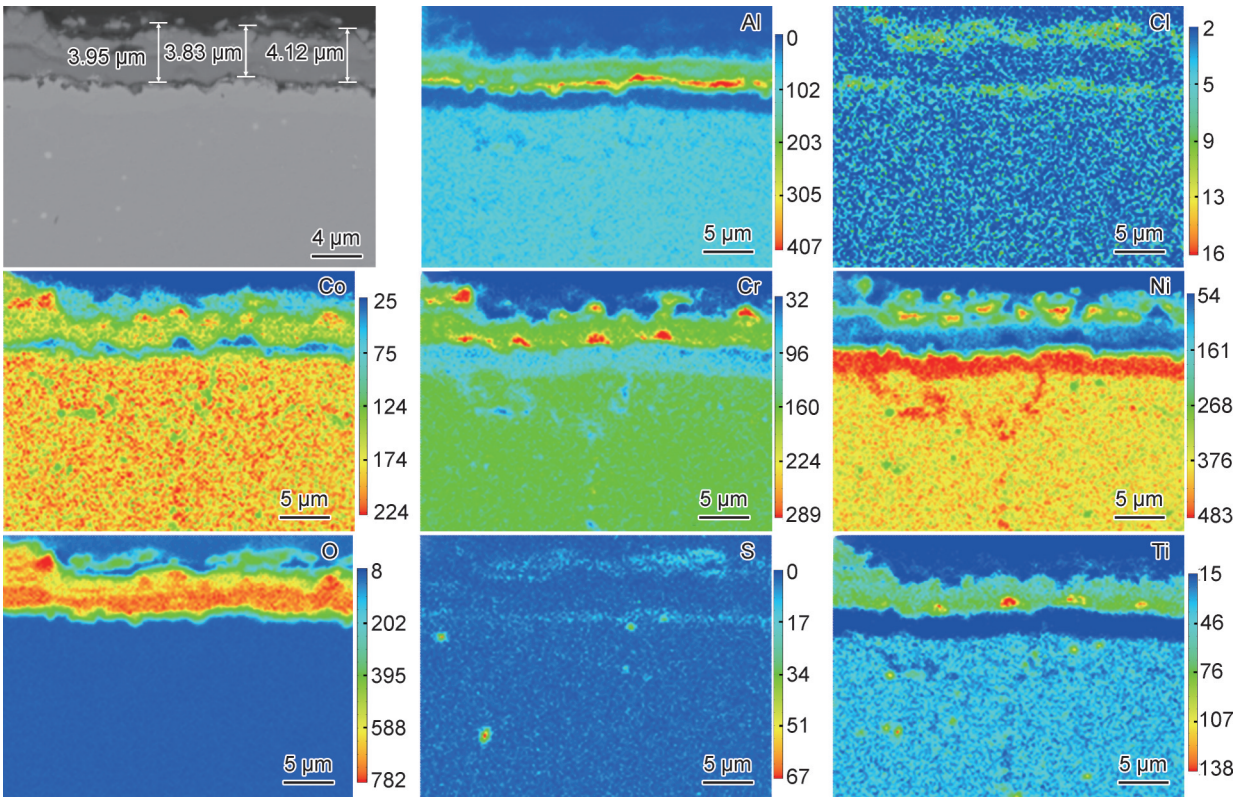


图 3　新合金 800 ℃燃气热腐蚀 25 h 后截面形貌及对应元素面分布

Fig.3　Cross-sectional morphologies and corresponding elemental mappings of new alloy after gas hot corrosion at 800 ℃ for 25 h

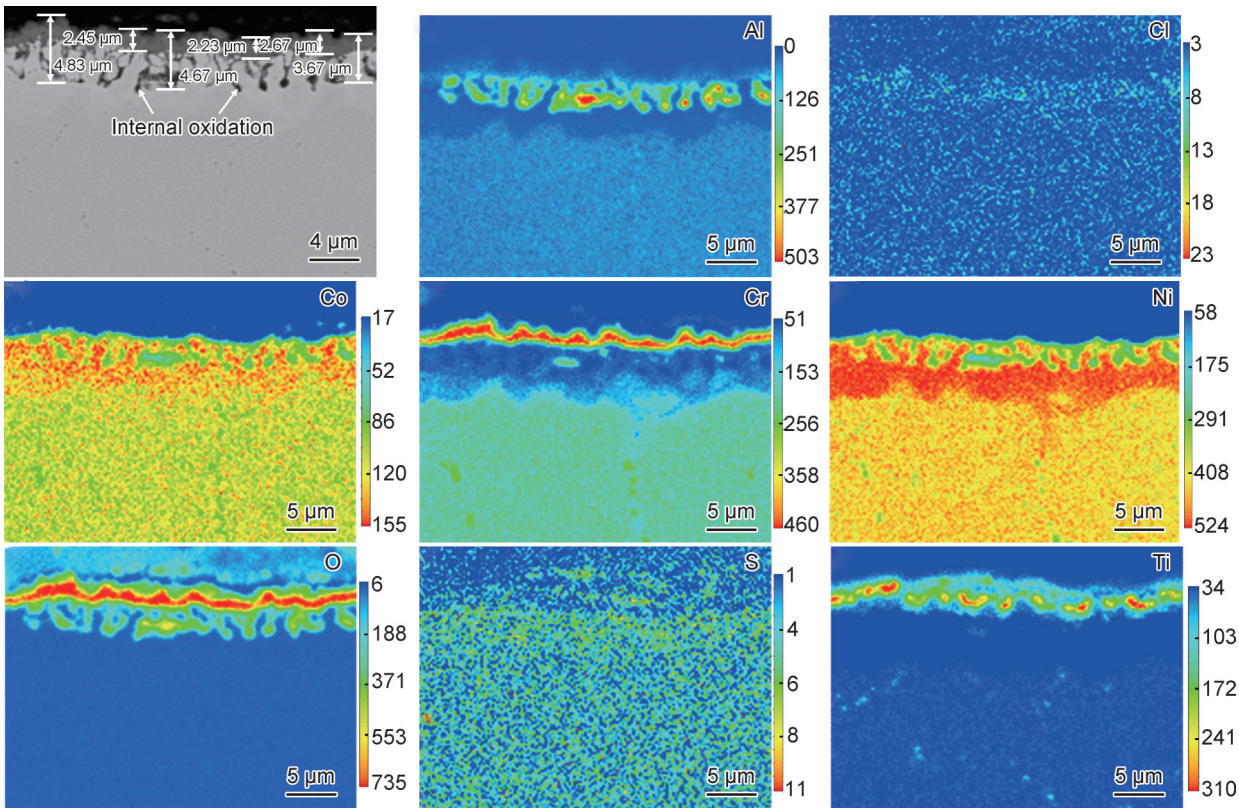


图 4　FGH96 合金 800 ℃燃气热腐蚀 25 h 后截面形貌及对应元素面分布

Fig.4　Cross-sectional morphologies and corresponding elemental mappings of FGH96 alloy after gas hot corrosion at 800 ℃ for 25 h

高温燃气环境中的失效风险，将燃气热腐蚀速率与单纯氧化速率进行对比。主要目的在于：一方面，氧化是高温环境下材料最基本的失效形式，以氧化速率为基准可直观反映实际工况下腐蚀行为的剧烈程度；另一方面，燃气环境中除氧外还存在盐类、硫化物等腐蚀性介质，对比分析能够明确盐雾、燃气杂质等对合金高温腐蚀行为的加速作用，从而更真实地表征合金在实际燃气工况下的腐蚀特性与服役风险，为其在高温燃气环境中的应用提供更贴合实际工况的性能依据。

图 5 为新合金在 700、750 ℃和 800 ℃下的燃气热腐蚀速率与氧化速率对比结果。可以看出，在实验温度下新合金的燃气热腐蚀速率均显著高于其氧化速率，且二者差异随温度升高表现出进一步增大的趋势。在单纯高温氧化环境中，合金表面可形成相对致密、保护性较好的氧化膜，从而有效减缓材料的持续失效。而在燃气热腐蚀条件下，由于环境中存在氯化物盐等腐蚀性介质，合金表面氧化膜易发生破坏、剥落甚至熔融，导致保护性大幅下降，腐蚀过程被显著加速。燃气热腐蚀更贴近实际服役工况，其腐蚀行为更为苛刻，对合金的高温耐腐蚀性能提出了更高的要求。

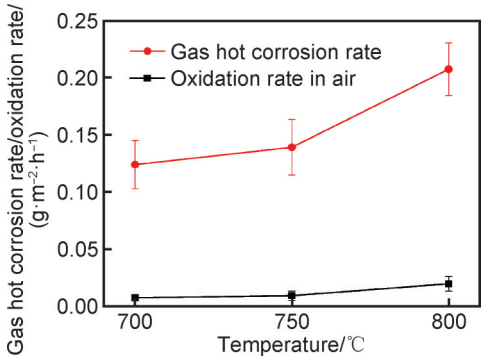


图 5 不同温度下新合金燃气热腐蚀速率与氧化速率

Fig.5 Gas hot corrosion rate and oxidation rate of new alloy at different temperatures

新合金在高温氧化条件下的产物为 Cr_2O_3、TiO_2 和 $NiCr_2O_4$ 等，而在燃气热腐蚀条件下，腐蚀产物主要为 Cr_2O_3、TiO_2、Al_2O_3、NiO 和 $NiCr_2O_4$，没有硫化物。NaCl 的氯化物盐会破坏保护性氧化膜，NaCl 与氧化膜发生如下反应[23]：

$$4NaCl + 2Cr_2O_3 + 3O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2CrO_2Cl_2 \quad (3)$$

$$2NaCl + Cr_2O_3 + O_2 = Na_2Cr_2O_4 + CrOCl_2 \quad (4)$$

$$2NaCl + Al_2O_3 + 1/2O_2 = 2NaAlO_2 + Cl_2 \quad (5)$$

CrO_2Cl_2 可能会蒸发转变成气体或形成另一种氯化物：

$$CrO_2Cl_2 + 2NaCl + 2H_2O(g) = Na_2CrO_4 + 4HCl \quad (6)$$

横截面元素面分布结果表明，腐蚀层含 Na，没有检测到 Cl 元素，说明 CrO_2Cl_2 可能以气态形式蒸发。由于该反应，氧化膜变得疏松、多孔，进一步促进熔盐的渗透。

在腐蚀初始阶段，由于 Cr、Al、Ti 的选择性氧化，合金被轻微腐蚀，随着时间的延长，氯化物盐渗入、穿透氧化膜并与之反应，破坏氧化膜的完整性，使其变得疏松、多孔，失去对基体的保护作用。正常而言，氧化速率越高，形成的界面孔洞越多，与空气中高温氧化相比，相同温度下的燃气热腐蚀速率要高得多。因此，与高温氧化相比，合金在燃气热腐蚀后氧化层与界面的孔洞数量也增多，导致氧化层的黏附性较差，容易发生剥落。一旦氧化层剥落，合金基体腐蚀进入加速阶段。因此，综合以上的分析，由于氧化膜遭到氯化物盐的持续腐蚀，其完整性遭到破坏，两种合金的燃气热腐蚀实际上是一种加速氧化行为。与 FGH96 合金相比，新合金具有较高的抗热腐蚀性能，主要归因为 Co 元素和 Al 元素含量的增加。高 Co 和 Al 含量促进 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 膜在合金表面快速形成，并且高 Co 含量可以通过第三元素效应抑制 Al 的内氧化，使得 Al_2O_3 膜完整且连续，从而保护基体。

2.2 涂盐热腐蚀实验

2.2.1 两种合金实验结果对比

图 6 为 800 ℃下新合金与 FGH96 合金在不同周期下的涂盐热腐蚀质量变化动力学曲线。可以看出，随腐蚀时间延长，两种合金质量损失持续增加，热腐蚀不断加剧。在整个实验周期内，新合金的质量损失始终显著低于 FGH96 合金，且二者差距随时间延长持续扩大。表明在 800 ℃高温涂盐热腐蚀环境中，新合金能够更有效抵御熔融盐对表面氧化膜的侵蚀与破坏，延缓腐蚀进程，其抗涂盐热腐蚀性及稳定性显著优于 FGH96 合金。图 7 为不同温度下新合金与 FGH96 合

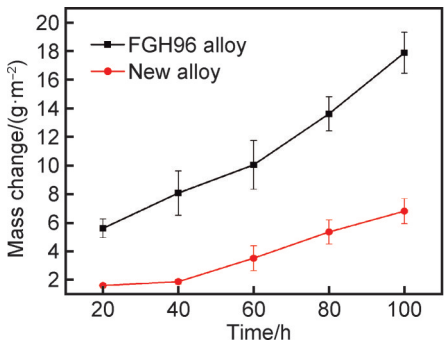


图 6 800 ℃下新合金与 FGH96 合金在不同周期下的涂盐腐蚀质量变化动力学曲线

Fig.6 Salt-coated hot corrosion mass change kinetic curves of new alloy and FGH96 alloy at different time at 800 ℃

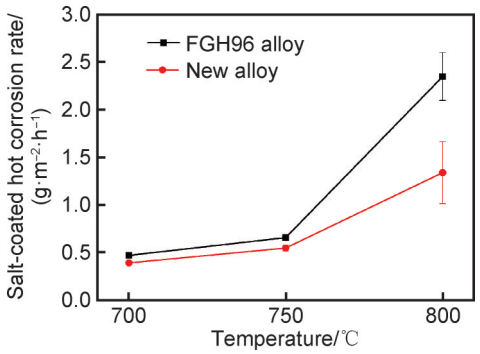


图7　不同温度下新合金与FGH96合金涂盐热腐蚀速率

Fig.7　Salt-coated hot corrosion rate of new alloy and FGH96 alloy at different temperatures

金的涂盐热腐蚀速率。可以看出，其结果与燃气热腐蚀实验相同。

图8为两种合金800 ℃涂盐热腐蚀20 h和100 h后的表面腐蚀产物XRD谱图。图8(a)为合金涂盐热腐蚀20 h后的XRD谱图，可见新合金表面腐蚀产物仅有Cr_2O_3，而FGH96合金腐蚀20 h后的腐蚀产物包括Cr_2O_3、NiO、Ni_3S_2和$NiCr_2O_4$。图8(b)为两种合金涂盐热腐蚀100 h后的XRD谱图，可知腐蚀产物均包括Cr_2O_3、Al_2O_3、NiO、TiO_2、Ni_3S_2和$NiCr_2O_4$，反映出两种合金在涂盐热腐蚀环境下典型的氧化-硫化热腐蚀行为。其中，Cr_2O_3和Al_2O_3为合金表面形成的保护性氧化膜；Ni_3S_2的存在表明，熔融盐中的S元素已扩散进入基体并与Ni反应；而$NiCr_2O_4$尖晶石相则由NiO与Cr_2O_3的固相反应生成。对比两种合金的XRD谱图可见，新合金中NiO、Ni_3S_2、TiO_2和$NiCr_2O_4$的相关衍射峰明显减弱，说明新合金通过形成更稳定的Cr_2O_3/Al_2O_3复合氧化膜有效抑制基体元素的外扩散和S的内扩散，削弱涂盐热腐蚀过程中的氧化-硫化循环，从而表现出更优异的抗涂盐热腐蚀性能。

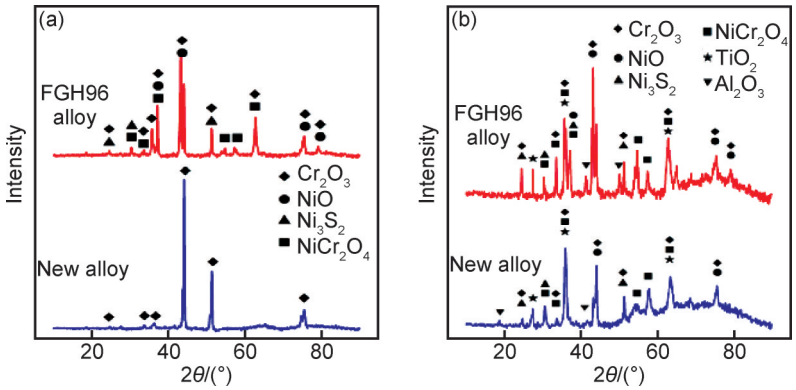


图8　两种合金800 ℃涂盐热腐蚀20 h(a)和100 h(b)后表面腐蚀产物XRD谱图

Fig.8　XRD patterns of surface corrosion products of two alloys after salt-coated hot corrosion at 800 ℃ for 20 h(a) and 100 h(b)

图9为两种合金800 ℃涂盐热腐蚀20 h和100 h后的截面形貌。可见，腐蚀层分为黑色外层和灰色颗粒状渗硫层两层。图10为两种合金800 ℃涂盐热腐蚀20 h后的元素面分布。可知，新合金试样腐蚀产物外层由Cr、Al、Ni和O元素组成，Cr、Al分布位置与O重合，说明在热腐蚀过程中Cr、Al优先氧化。由于Al_2O_3的高稳定性，其通过阻挡O和S的渗入防止基体被进一步氧化和硫化。Cr_2O_3也是一种有效的保护膜，其最外层为NiO，结构疏松、多孔，内层为Cr_2O_3和Al_2O_3，致密且连续。然而，FGH96合金试样的Cr_2O_3和Al_2O_3保护膜分散且不连续，内层由基体上分布的大量黑色相组成，元素分布图显示黑色相主要为重合的Ni、S元素，表明其主要为Ni_3S_2相。FGH96试样中还可见重合的Al、O元素，为Al_2O_3。而且，在腐蚀初始阶段，新合金表面形成连续的Cr_2O_3氧化膜，无明显内氧化现象，硫化深度仅17 μm；而对于FGH96合金，Cr_2O_3氧化膜非连续且不完整，导致熔盐更容易向基体渗透，硫化深度达到90 μm，具有明显的Al向基体内氧化现象。

图11为新合金和FGH96合金800 ℃涂盐热腐蚀100 h后的元素面分布。可知，两种合金的腐蚀产物层均表现出明显的分层特征。外层主要富集Ni、O元素；中间层以Cr、O元素为主，为连续分布的Cr_2O_3保护性氧化膜；在氧化膜/基体界面处，Al元素呈带状富集，说明形成了内氧化的Al_2O_3相。值得注意的是，S元素在界面区域并非均匀分布，而是与Cr、Ni元素形成局部富集的点状或带状特征。结合元素分布特征分析结果，可判定S元素不仅与基体中的Ni反应生成Ni_3S_2，还与Cr发生反应形成Cr_2S_3相。对比两种合金可见，新合金中氧化膜/基体界面处Al元素的富集程度较高，Al_2O_3膜更连续致密，同时S元素的内扩散深度显著低于FGH96合金，说明新合金的Cr_2O_3/Al_2O_3

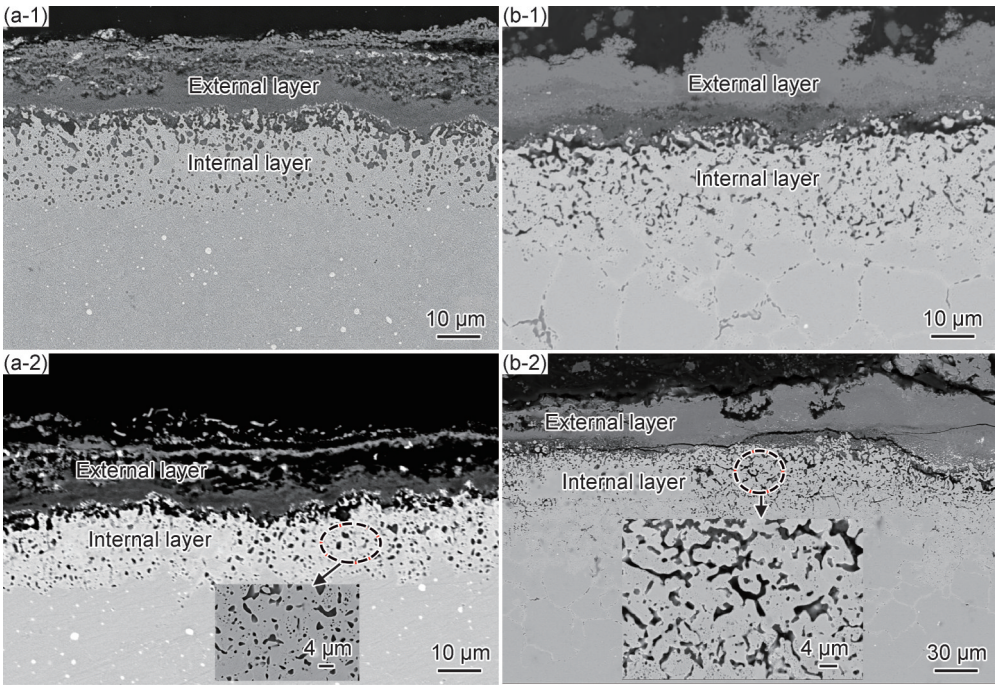


图9 两种合金800 ℃涂盐热腐蚀20 h(1)和100 h(2)后截面形貌

(a)新合金;(b)FGH96合金

Fig.9 Cross-sectional morphologies of two alloys after salt-coated hot corrosion at 800 ℃ for 20 h(1) and 100 h(2)

(a)new alloy;(b)FGH96 alloy

复合氧化膜对S元素的阻挡能力更强,有效抑制了硫化物的生成与内扩散。

综合来说,在涂盐热腐蚀过程中,首先在合金表面形成氧化膜,随着熔盐渗透进氧化膜,造成氧化膜溶解和破坏,加速合金腐蚀。而FGH96合金未形成连续、致密的氧化膜,对基体的保护能力较弱,导致抗涂盐热腐蚀性能较差。新合金在合金表面形成了致密且连续的Cr_2O_3和Al_2O_3膜,从而保护基体,具有优异的抗涂盐热腐蚀性能。与FGH96合金相比,在腐蚀初始阶段新合金表面形成连续的Cr_2O_3膜,且无明显的内氧化现象,这主要与Co含量的差异有关。新合金的Co含量明显高于FGH96合金的,高Co含量促进Cr_2O_3膜的快速形成。Cr_2O_3膜是熔盐环境下抵抗热腐蚀的最佳氧化膜,因为其优先与O_2^-发生以下反应[8]:

$$2Cr_2O_3+4O^{2-}+3O_2=4CrO_4^{2-} \quad (7)$$

$$2Cr_2O_3+8Cl^-+5O_2=4CrO_4^{2-}+4Cl_2 \quad (8)$$

铬化物稳定了化学势,阻止保护氧化膜的溶解/重新析出。随着腐蚀的进行,通过Co的第三元素效应,在Cr_2O_3膜/基体界面处快速形成Al_2O_3膜,进一步抑制合金的氧化/腐蚀。而且,S在Ni中的扩散速率高于在Co中的扩散速率。因此,Co含量的增加能够有效减少S的内扩散,这从新合金内部的渗硫深度明显小于FGH96合金的得到证实。另外,增加Co含量能够提高抗热腐蚀性能的另一原因是,CoS及Co-Co_xS_y共晶的熔点(Co-Co_4S_3为877 ℃)明显高于Ni-Ni_3S_2共晶相的熔点(645 ℃)[24]。综上所述,Co的第三元素效应核心作用包括:抑制Al内氧化、促进Al_2O_3与Cr元素完全固溶、抑制氧化物外向生长和减少S向内扩散[21]。

2.2.2 涂盐热腐蚀机制分析

图12为不同温度下新合金涂盐热腐蚀速率与氧化速率对比。可知,随着温度的升高,涂盐热腐蚀速率及氧化速率均增加,与氧化速率相比,涂盐热腐蚀速率要大得多。而且,从750 ℃升至800 ℃时,涂盐热腐蚀速率及氧化速率增加的幅度要比从700 ℃升至750 ℃大许多。

空气中氧化和涂盐热腐蚀结果表明,熔盐加速合金的失效。一般而言,合金的氧化具有选择性,它取决于合金元素的含量及氧化自由能[25-26]。新合金和FGH96合金在空气中高温氧化的产物主要为Cr_2O_3、Al_2O_3、TiO_2和$NiCr_2O_4$等,而涂盐热腐蚀的腐蚀产物除上述氧化物外,还包括硫化物Ni_3S_2和Cr_2S_3。因此,两种合金在Na_2SO_4-NaCl盐中的热腐蚀是氧化和硫化的协同作用产生的。在腐蚀初始阶段,合金中的Cr、Al、Ti发生选择性氧化,在合金表面形成相应的氧化物,该阶段的轻微腐蚀现象与高温氧化类似[27]。随着时间的延长,液态熔盐渗入、穿透氧化层进入基体。由式(9)可知,SO_4^{2-}的含量减少[20,28],反应生成的S与

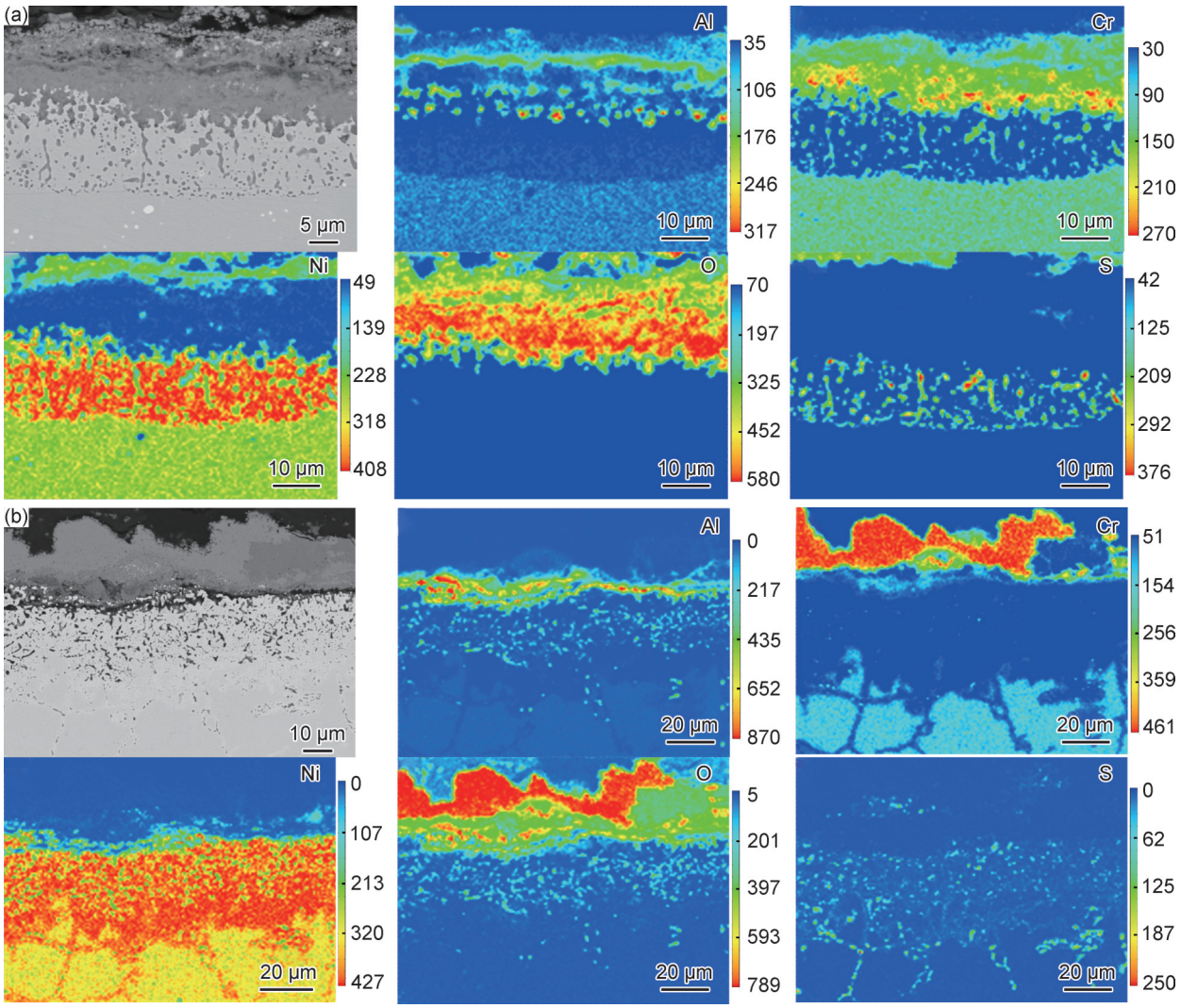


图 10　两种合金 800 ℃涂盐热腐蚀 20 h 后元素面分布　(a)新合金;(b)FGH96 合金

Fig.10　Elemental mappings of two alloy after salt-coated hot corrosion for 20 h at 800 ℃　(a)new alloy;(b)FGH96 alloy

基体中的 Ni 反应形成 Ni_3S_2(式(10))。温度升高至 750 ℃时,Ni_3S_2与 Ni 反应形成 Ni-Ni_3S_2共晶相(式(11))。当温度进一步升高至 800 ℃时,Cr 与 S 通过式(12)反应生成新的硫化物 Cr_2S_3,同时,式(10)形成的 Ni_3S_2通过式(13)反应被氧化,生成的 SO_2与 Ni 反应生成 NiO 及 Ni_3S_2(式(14))。

$$2SO_4^{2-}=2O^{2-}+3O_2+2S \quad (9)$$

$$3Ni+2S=Ni_3S_2 \quad (10)$$

$$Ni+Ni_3S_2\rightarrow Ni\text{-}Ni_3S_2 \quad (11)$$

$$2Cr+3S=Cr_2S_3 \quad (12)$$

$$Ni_3S_2+2O_2=3Ni+2SO_2 \quad (13)$$

$$7Ni+2SO_2=4NiO+Ni_3S_2 \quad (14)$$

通过式(10),(12)和式(13)可知,合金的氧化和硫化过程是同时发生的。

合金在 700 ℃腐蚀 20 h 后形成保护性氧化膜,此时未发生 Ni 的硫化。随着时间的延长,熔盐渗入、穿透薄的氧化膜与基体接触,导致硫化。随着温度的升高腐蚀加速,750 ℃腐蚀 20 h 后出现 Ni_3S_2。由于硫化物的热膨胀系数较大,导致氧化膜和基体中产生裂纹和孔洞。在 750 ℃和 800 ℃腐蚀 100 h 后,试样表面出现大量 Ni-Ni_3S_2共晶相,加速 Ni 的贫化,甚至在 800 ℃下出现 Cr_2S_3。

3　结论

(1)新合金和 FGH96 合金在 700、750 ℃和 800 ℃燃气热腐蚀 100 h 后,腐蚀层均主要包括 Cr_2O_3、TiO_2、Al_2O_3、NiO 和 $NiCr_2O_4$。两种合金的燃气热腐蚀机制是氧化膜遭到氯化物盐的持续腐蚀,其完整性遭到破坏,从而导致合金基体加速氧化。

(2)新合金和 FGH96 合金在 700、750 ℃和 800 ℃涂盐热腐蚀 100 h 后,腐蚀层均主要包括 Cr_2O_3、TiO_2、

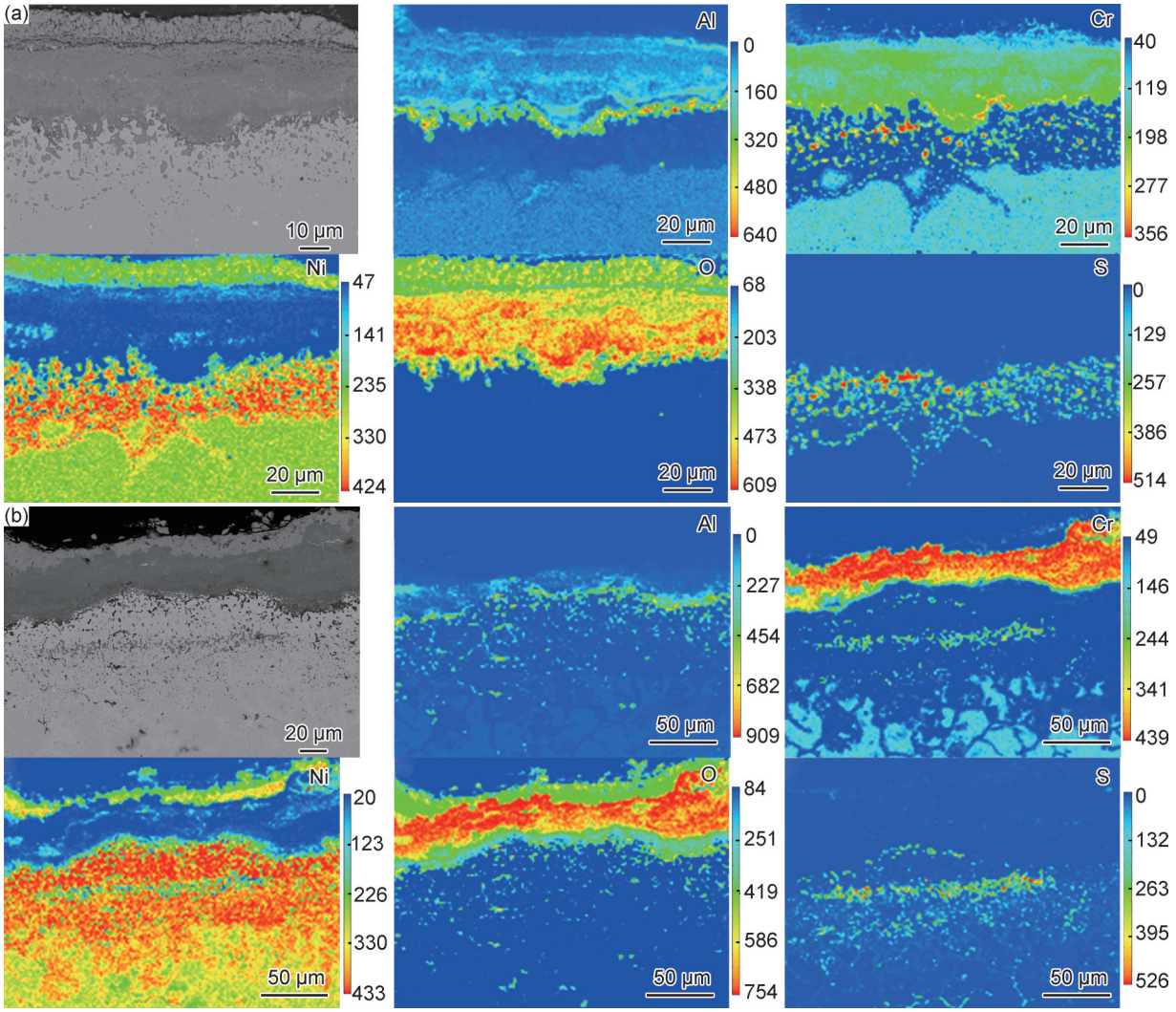


图 11 两种合金 800 ℃涂盐热腐蚀 100 h 后元素面分布 (a)新合金;(b)FGH96 合金

Fig.11 Elemental mappings of two alloys after salt-coated hot corrosion for 100 h at 800 ℃ (a)new alloy;(b)FGH96 alloy

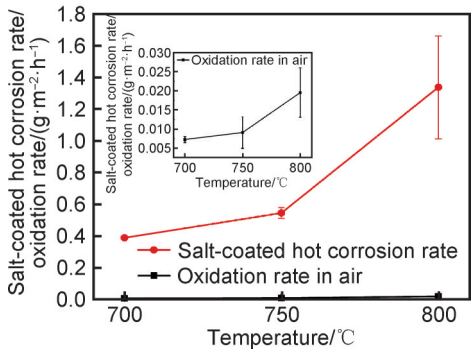


图 12 不同温度下新合金涂盐热腐蚀速率与氧化速率

Fig.12 Salt-coated hot corrosion rate and oxidation rate of new alloy at different temperatures

Al_2O_3、NiO 和 Ni_3S_2,在 750 ℃出现 $NiCr_2O_4$,800 ℃出现 Cr_2S_3。两种合金在 Na_2SO_4-NaCl 熔盐介质下的涂盐热腐蚀机制是氧化和硫化的协同作用。

(3)与 FGH96 合金相比,新合金具有更优异的抗热腐蚀性能,800 ℃下尤为显著。这主要归因于 Co 和 Al 元素含量的增加。高 Co 和 Al 含量促进连续、完整的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 膜在合金表面快速形成,并且高 Co 含量可以通过第三元素效应抑制 Al 的内氧化和减少 S 向内扩散,使得 Al_2O_3 膜完整且连续,从而保护合金基体,降低合金氧化和硫化速率。

参考文献

[1] 胡本芙,刘国权,贾成厂,等.新型高性能粉末高温合金的研究与发展[J].材料工程,2007(2):49-53.
HU B F,LIU G Q,JIA C C,et al.Development in new type high-performance P/M superalloys[J].Journal of Materials Engineering,2007(2):49-53.

[2] 张少平,侯美丽,李恒,等.新一代航空发动机新结构设计及其对新材料与新工艺需求分析[J].航空学报,2025,46(23):276-292.
ZHANG S P,HOU M L,LI H,et al.Analysis of new structural designs and requirements for new materials and manufacturing processes in next generation aircraft engines[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica,2025,46(23):276-292.

[3] 宋鹏,姜祥伟,吴俊杰,等.DD421 单晶高温合金在无 SO_x 气氛下

的低温热腐蚀硫化行为[J].材料工程,2021,49(6):109-115.
SONG P,JIANG X W,WU J J,et al.Sulfidation behavior in low-temperature hot corrosion of single crystal superalloy DD421 without SO_x atmosphere[J].Journal of Materials Engineering,2021,49(6):109-115.

[4] 李萍,秦鹏,赵杰,等.涂覆Na_2SO_4-25%NaCl盐膜的Super304H的热腐蚀行为[J].材料工程,2016,44(2):69-74.
LI P,QIN P,ZHAO J,et al.Hot corrosion behavior of Super304H coated Na_2SO_4-25%NaCl film[J].Journal of Materials Engineering,2016,44(2):69-74.

[5] 任延杰,吕云蕾,戴汀,等.三元Co-Ni-Al合金在800～1000 ℃纯氧中的氧化行为研究[J].中国腐蚀与防护学报,2022,42(6):995-1001.
REN Y J,LV Y L,DAI T,et al.Oxidation behavior of ternary alloys Co-20Ni-3Al and Co-20Ni-5Al in 10^5 Pa O_2 atmosphere at 800-1000 ℃[J].Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2022,42(6):995-1001.

[6] WU Y X,ZHANG H,LI F L,et al.Kinetics and microstructural evolution during recrystallization of a Ni_3Al-based single crystal superalloy[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2012,22(9):2098-2105.

[7] ZHOU P J,YU J J,SUN X F,et al.Roles of Zr and Y in cast microstructure of M951 nickel-based superalloy[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2012,22(7):1594-1598.

[8] MENG J S,JI Z S.Effect of different fillers on oxidation behavior of low-temperature chromizing coating[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2014,24(6):1785-1790.

[9] STRINGER J.Hot corrosion of high-temperature alloys[J].Annual Review of Materials Science,1977,7:477-509.

[10] WOOD G C,STOTT F H.Directions for future research in high-temperature corrosion[J].Oxidation of Metals,1995,44(1):375-397.

[11] PARK S J,SEO S M,YOO Y S,et al.Effects of Cr,W,and Mo on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys[J].Materials,2019,12(18):2934.

[12] PEDRAZZINI S,CHILD D J,WEST G,et al.Oxidation behaviour of a next generation polycrystalline Mn containing Ni-based superalloy[J].Scripta Materialia,2016,113:51-54.

[13] CHOI S C,CHO H J,LEE D B.Effect of Cr,Co,and Ti additions on the high-temperature oxidation behavior of Ni_3Al[J].Oxidation of Metals,1996,46(1):109-127.

[14] WEISER M,GALETZ M C,CHATER R J,et al.Growth mechanisms of oxide scales on two-phase Co/Ni-base model alloys between 800 ℃ and 900 ℃[J].Journal of the Electrochemical Society,2020,167(2):021504.

[15] ISMAIL F B,VORONTSOV V A,LINDLEY T C,et al.Alloying effects on oxidation mechanisms in polycrystalline Co-Ni base superalloys[J].Corrosion Science,2017,116:44-52.

[16] QIAO M,ZHOU C G.Hot corrosion behavior of Co modified NiAl coating on nickel base superalloys[J].Corrosion Science,2012,63:239-245.

[17] FAN Q X,JIANG S M,WU D L,et al.Preparation and hot corrosion behaviour of two Co modified NiAl coatings on a Ni-based superalloy[J].Corrosion Science,2013,76:373-381.

[18] YANG G,TIAN G F,ZHANG X,et al.Effect of long-term aging on microstructure stability of a novel nickel base powder superalloy[J].Journal of Alloys and Compounds,2022,906:164297.

[19] 张皓,田高峰,陈阳,等.新型镍基粉末高温合金长期时效中组织演变对拉伸性能的影响[J].粉末冶金技术,2023,41(5):385-392.
ZHANG H,TIAN G F,CHEN Y,et al.Effect of microstructure evolution on tensile properties of novel nickel-based powder metallurgy superalloys during long-term aging[J].Powder Metallurgy Technology,2023,41(5):385-392.

[20] YANG X,PENG X,WANG F.Hot corrosion of a novel electrodeposited Ni-6Cr-7Al nanocomposite under molten $(0.9Na,0.1K)_2SO_4$ at 900 ℃[J].Scripta Materialia,2007,56(10):891-894.

[21] NIU Y,ZHANG X J,WU Y,et al.The third-element effect in the oxidation of Ni-xCr-7Al (x =0,5,10,15at.%) alloys in 1 atm O_2 at 900-1000 ℃[J].Corrosion Science,2006,48(12):4020-4036.

[22] ENGKVIST J,BEXELL U,GREHK M,et al.High temperature oxidation of FeCrAl-alloys-influence of Al-concentration on oxide layer characteristics[J].Materials and Corrosion,2009,60(11):876-881.

[23] 徐仰涛,夏天东,闫健强.合金元素对新型Co-Al-W合金热腐蚀行为的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2010,30(6):457-464.
XU Y T,XIA T D,YAN J Q.Effect of alloying elements to hot corrosion behavior of novel Co-Al-W superalloy[J].Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2010,30(6):457-464.

[24] GOWARD G W.Protective coatings-purpose,role,and design[J].Materials Science and Technology,1986,2(3):194-200.

[25] ZHENG L,ZHANG M C,DONG J X.Oxidation behavior and mechanism of powder metallurgy Rene95 nickel based superalloy between 800 and 1000 ℃[J].Applied Surface Science,2010,256(24):7510-7515.

[26] KRUPP U,CHRIST H J.Selective oxidation and internal nitridation during high-temperature exposure of single-crystalline nickel-base superalloys[J].Metallurgical and Materials Transactions A,2000,31(1):47-56.

[27] ZHEN Z,WANG X,SHEN Z Y,et al.Thermal cycling behavior of EB-PVD rare earth oxides co-doping ZrO_2-based thermal barrier coatings[J].Ceramics International,2021,47(16):23101-23109.

[28] YUAN L,WANG H M.Hot corrosion behaviors of a Cr13Ni5Si2-based metal silicide alloy in Na_2SO_4+25wt.% K_2SO_4 and Na_2SO_4 +25wt.% NaCl molten salts[J].Intermetallics,2010,18(3):324-329.

基金项目:国家科技重大专项(2017-Ⅵ-0009-0079)
收稿日期:2025-01-09;**录用日期**:2025-04-14
通讯作者:牟仁德(1975—),男,研究员,博士,研究方向为热障涂层,联系地址:北京市81信箱5分箱(100095),E-mail:murende@163.com

(本文责编:王 晶)