

# Co 基合金的短时高温氧化行为

孙跃军<sup>1</sup>, 刘喜中<sup>2</sup>, 刘梦龙<sup>1</sup>, 张军<sup>3</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 阜新市产品质量监督检验所, 辽宁 阜新 123000; 3. 中国科学院力学研究所, 北京 100190)

**摘要:**利用 SEM、XRD 等设备研究了一种 Co 基合金的短时高温氧化行为。结果表明:随着氧化温度的升高和时间的延长,合金的短时氧化增重均呈上升趋势,在 1100 °C 的氧化增重速率最大。合金在 900 °C 氧化时,首先在表面形成 CoO,继而形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合物,随着氧化时间的延长,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数量增多。合金在 1000、1100 °C 氧化时,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数量减少,主要形成 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构。

**关键词:**Co 基合金; 氧化; 增重速率; 尖晶石

中图分类号: TG146.15

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2012)08-0054-03

## Short Time High Temperature Oxidation Behavior of Co-based Alloy

SUN Yuejun<sup>1</sup>, LIU Xizhong<sup>2</sup>, LIU Menglong<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Fuxin Supervision and Examination Station of Product Quality, Fuxin 123000, China; 3. Institute of Mechanics Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The short time oxidation behavior of Co-based alloy at different temperatures was investigated. As showing by the testing results, the oxidation weight gain increases with the increase of temperature and time, and the speed of oxidation weight gain arrives the maximum values at 1100 °C. CoO forms firstly and then the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appear on the surface of the alloy when alloy was heated at 900 °C. Along with the oxidation time extending, the number of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increases. When the temperature reaches 1000 °C and 1100 °C, the number of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decreases and the oxides change into CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelle structure.

**Key words:** Co-based alloy; oxidation; mass gain velocity; spinelle

Co 基合金具有优良性能,被用来制作航空发动机的导向叶片<sup>[1]</sup>。导向叶片的工作温度高、受热冲击大,工作环境十分恶劣。一般来说,导向叶片的工作温度比涡轮叶片约高 100 °C<sup>[2]</sup>。当燃烧室内燃烧不均,工作不良时,导向叶片还会承受更大的热负荷<sup>[3]</sup>。根据导向叶片的工作特点,高温氧化是其一个关键的性能指标,目前研究主要集中在长时高温氧化性能<sup>[4]</sup>,然而短时高温氧化行为在合金某些特殊服役场所具有非常重要的实际应用价值,至今为止这方面的研究报道不多,所以研究钴基合金的短时高温氧化性能,对合金的应用具有重要意义。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

所用材料为一种定向凝固钴基合金,合金成分

(wt,%) 为: 0.51C, 25.45Cr, 10.81Ni, 7.65W, 0.24Mo, 1.06Al, 0.21Ti, 0.32Ta, 0.18Zr, 0.014B, 余为 Co。

### 1.2 实验方法

将合金试棒用线切割切成圆片,用金相砂纸打磨至 800#,然后用丙酮清洗试样表面,放入高纯磁舟内,在 200 °C 烘干 2h。用 KGPS-100 热处理炉进行氧化试验,氧化结束后,用 JY5002 型电子天平进行质量测量;用岛津 SSX-550 型扫描电镜及 D/max 2200PC 自动 X 射线衍射仪对氧化产物进行分析。

## 2 结果及分析

### 2.1 不同温度下的短时氧化行为

图 1 为合金在不同温度下短时高温氧化曲线。可以看出,合金在不同温度氧化时,随着氧化时间延长,氧化增重呈上升趋势,但是氧化温度不同,增重速率不同,在 1100 °C 时的氧化增重速率最大。合金在不同温度氧化超过 12 h 后,氧化速率所增加。

收稿日期: 2011-09-23

作者简介: 孙跃军(1972-),男,内蒙古赤峰人,副教授,主要从事金属材料强韧化研究; E-mail: sunyuejun0001@163.com

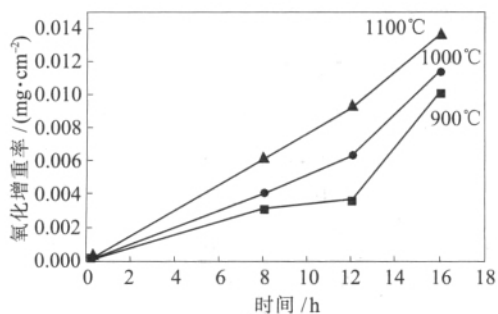


图1 合金在不同温度下的短时氧化增重率  
Fig.1 Oxidation mass gain ratio of the alloy at different temperatures

### 2.2 合金在 900 °C 时的短时氧化机理

图2为合金在900 °C短时氧化的宏观形貌。可看出,合金在900 °C氧化8h后,在合金表面形成一层完整的氧化膜;氧化12h后,氧化膜有部分脱落。由合金氧化宏观照片可看出,合金氧化超过12h后有部分剥落现象。

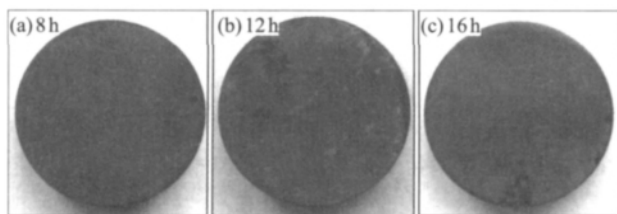


图2 合金在900 °C短时氧化的宏观形貌  
Fig.2 Macro-morphology of the alloy oxidized at 900 °C for short time

为了确定合金在900 °C时的氧化产物,对氧化

16h后的试样进行了XRD分析,测试结果见图3。可看出,合金在900 °C氧化16h后,氧化膜主要由CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成。

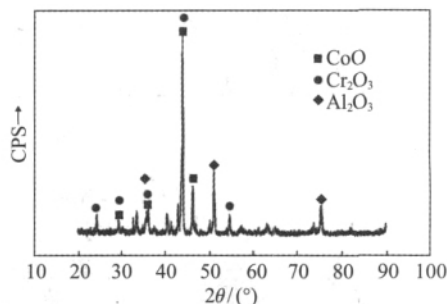


图3 合金在900 °C氧化产物的XRD图  
Fig.3 XRD pattern of the alloy oxidized at 900 °C

合金在900 °C氧化后的微观组织,如图4所示。由图4(a)、(c)可看出,合金在900 °C氧化时表面主要由团聚状氧化物组成,结合XRD测试结果分析,这些白色团聚状氧化物是Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合物。氧化物周围存在大量孔洞,氧化时间越长,孔洞越多。图4(b)为合金氧化膜脱落处的形貌。可看出,灰黑色的块状物为CoO。

综上,合金900 °C氧化时,首先在表面形成CoO,然后在CoO层外形成Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合物。随着氧化时间的延长,氧化层的空洞越来越多。

### 2.3 合金在 1000 °C 时的短时氧化机理

图5为合金在1000 °C时氧化的宏观形貌。可看出,合金在1000 °C氧化时,同900 °C氧化相比,氧化

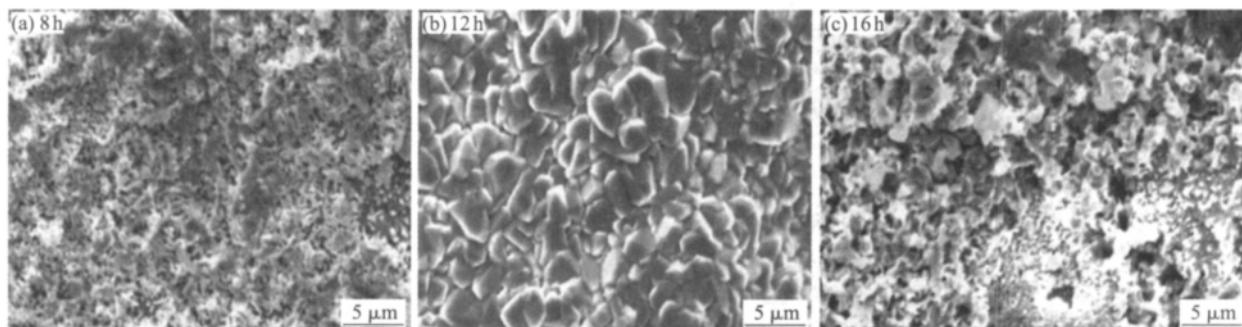


图4 合金在900 °C不同时间氧化后的表面形貌  
Fig.4 Surface morphology of the alloy oxidized at 900 °C for different time

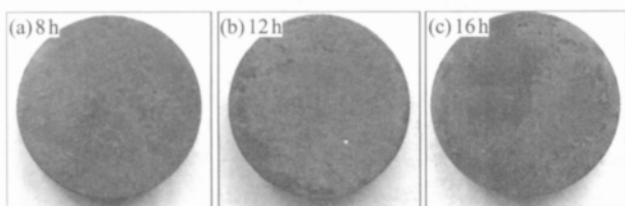


图5 合金在1000 °C短时氧化的宏观形貌  
Fig.5 Macro-morphology of the alloy oxidized at 1000 °C lasting short time

膜剥落更为严重,氧化膜的颜色也深。

图6为合金在1000 °C氧化16h后的氧化产物XRD图谱。可看出,合金在1000 °C氧化后,氧化膜主要由CoO、CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和(Cr<sub>0.88</sub>Ti<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成。

合金在1000 °C不同时间的氧化层形貌见图7。可看出,合金在1000 °C氧化8h后氧化层主要由黑色的细小的颗粒状CoO以及白色的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

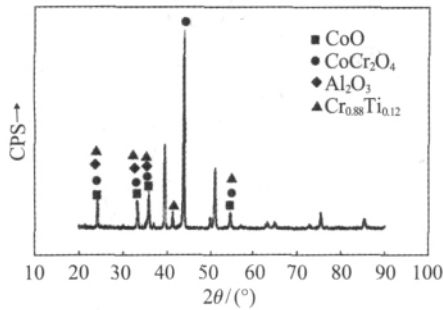


图6 合金在 1000 °C 氧化产物的 XRD 图  
Fig.6 XRD pattern of the alloys oxidized at 1000 °C

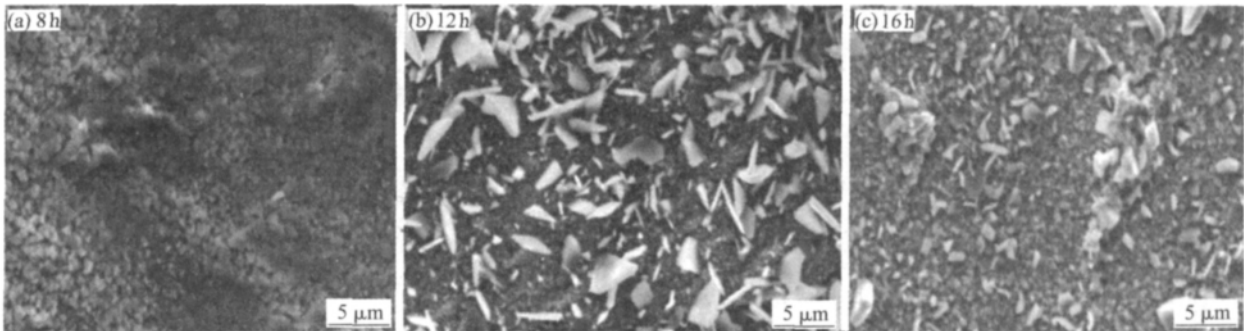


图7 合金在 1000 °C 不同时间氧化后的表面形貌  
Fig.7 Surface morphology of the alloy oxidized at 1000 °C for different time

CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石。

#### 2.4 合金在 1100 °C 时的短时氧化机理

图8为合金在 1100 °C 时氧化的宏观形貌。可看出,合金在 1100 °C 氧化时,表面氧化层较厚,同时脱落较为严重。1100 °C 氧化 8h 后氧化层主要由黑色

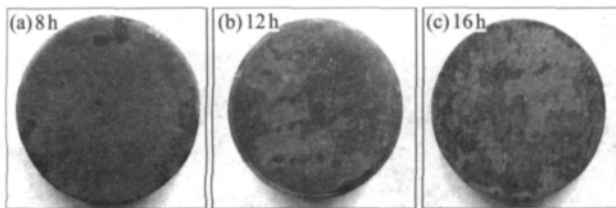


图8 合金在 1100 °C 短时氧化的宏观形貌  
Fig.8 Macro-morphology of the alloy oxidized at 1100 °C for different time

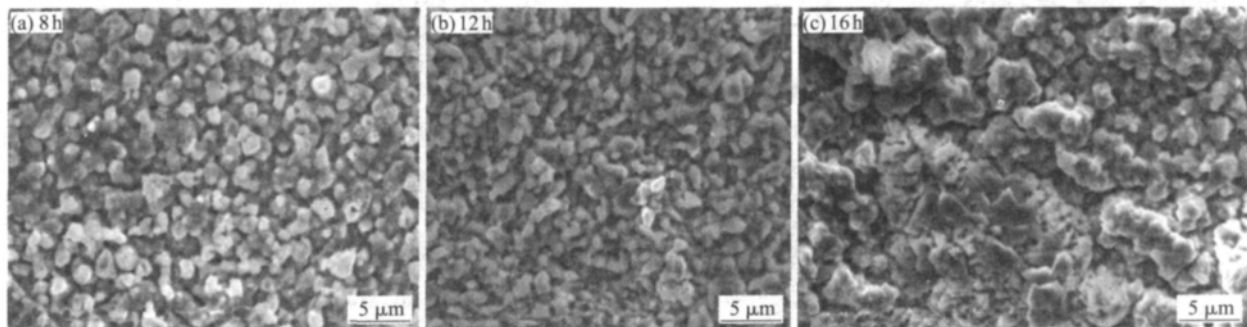


图9 合金在 1100 °C 不同时间氧化后的表面形貌  
Fig.9 Surface images of the alloy oxidized at 1100 °C for different time

组成,此时的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数量较多,分布较为均匀。合金在氧化 12h 后,除了 CoO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外,还形成大量白色的针状和块状物,结合 XRD 分析结果,这些白色块状物为 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。这说明随着氧化温度的提高和氧化时间的延长,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CoO 反应生成 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石。合金在氧化 16h 后,CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 转化为块状。

综上可知,合金 1000 °C 氧化时,随着氧化时间的延长,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数量逐渐减少,主要形成

颗粒状的 CoO 组成,且 CoO 颗粒细小、均匀的分布在试样表面。氧化 12h 后的氧化产物同 8h 相比,除了 CoO 外,已经形成细小的团絮状氧化产物,这些细小的团絮状氧化物为 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。氧化 16h 后,氧化产物颗粒状的 CoO 基本上完全消失,氧化层中只剩下 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石。这说明随着氧化时间的延长,CoO 氧化层反应充分被完全消耗掉形成 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石,尖晶石颗粒非常粗大且结构粗糙,易剥落,这一现象已经被其他研究所证实<sup>[5]</sup>。

图9为合金在 1100 °C 氧化后的微观形貌。分析可知,合金 1100 °C 氧化时,随着氧化时间的延长,CoO 转化为 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构,导致合金的氧化增重速率增加较快。

(下转第 59 页)

铁素体的生成, 仅仅产生少量铁素体, 在转变曲线上难以看出拐点, 产生的组织主要为 350 °C 时产生的贝氏体。而贝氏体则在较短时间内产生。同样由于含碳量较高, 有利于珠光体的转变, 因此, 在珠光体区保温时, 产生大量珠光体。同样由于产生较多的珠光体, 贝氏体转变量受到限制, 如图 4(b) 所示。

综合可知, 等温转变组织更接近于回火组织, 而与缓慢冷却组织有不同之处。冷却速率对碳化物析出有一定的影响。在起始温度时, 可能会有部分碳化物析出, 然而当温度达到一定值时, 难以析出碳化物, 或者需要更长的时间才能有碳化物析出。因而在连续冷却转变时, 虽然冷速较慢, 而温度的持续下降抑制了碳化物的析出, 因而在冷却到室温时, 表面上看不到大量碳化物的出现。在冷却到 350 °C, 然后保温的过程中, 由于温度较低, 贝氏体转变驱动力增加, 贝氏体快速发生转变, 在随后的保温时间内(相当于回火过程), 析出碳化物。

贝氏体的转变在一个温度区间内完成, 当温度达到转变最低温度时, 转变将在较短时间内快速完成。而当一直处于连续转变而未达到转变完成所需要的最低温度时, 贝氏体转变将持续不断发生, 直到达到最低温度为止。在此过程中一直有新的贝氏体生成, 因而难以显现出类似回火组织的特征。

### 3 结论

(1) 760 °C 下保温, 由于含碳量较高, 抑制了铁素体的生成, 只产生少量铁素体, 在转变曲线上难以看出拐点。而贝氏体则在较短时间内产生。在珠光体区保温时, 则产生大量珠光体。

(2) 等温转变组织更接近于回火组织, 而与缓慢冷却组织有不同之处。连续冷却转变时, 温度的持续下降抑制了碳化物的析出。在冷却到室温时, 表面上看不到大量碳化物的出现。

(3) 贝氏体转变区, 贝氏体快速发生转变, 在随后的保温时间内(相当于回火过程), 析出碳化物。

#### 参考文献:

[1] 赵昌盛. 模具材料及热处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.  
 [2] 崔崑. 中国模具钢现状及发展 [J]. 机械工程材料, 2001, 25(2): 1-4.  
 [3] 李毅, 王宁, 高秀华, 等. 27CrMo27S 钢奥氏体连续冷却转变曲线[J]. 热加工工艺, 2006, 35(16): 51-52.  
 [4] 王秉新, 刘相华, 王国栋. 23Cr2Mo 塑料模具钢连续冷却相变行为[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(2): 183-186.  
 [5] 许磊, 刘国权, 王安东. 等温处理对中碳含钒微合金钢晶内铁素体形成的影响[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(3): 39-44.  
 [6] 宋义全, 于健, 刘宗昌, 等. 塑料模具钢的回火组织与硬度[J]. 包头钢铁学院学报, 2003, 21(3): 42-45. □

(上接第 56 页)

### 3 结论

(1) 随氧化时间的延长, 合金在不同温度下短时氧化增重均呈上升趋势, 在 1100 °C 的氧化增重速率最大。

(2) 合金在 900 °C 氧化时, 首先在表面形成 CoO, 继而形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合物, 随着氧化时间的延长, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数量增多。

(3) 合金在 1000、1100 °C 氧化时, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数量减少, 主要形成 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构。

#### 参考文献:

[1] 管恒荣. 一种定向凝固钴基高温合金 [J]. 金属学报, 1995, (5): 31-33.  
 [2] 朱日彰, 卢亚轩. 耐热高温合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 95-103.  
 [3] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科技出版社, 1995. 313-320.  
 [4] 袁福河, 孙晓峰, 管恒荣, 等. 钴基高温合金的循环氧化行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(2): 115-123.  
 [5] Rothman M F, Zordan R D, Muzyka D R. Role of Refractory Elements in Cobalt-base Alloys [A]. Refractory Alloying Elements in Superalloys [C]. Ohio: ASM, 1984. 101-115. □