

# 合金元素对新型 Co-Al-W 合金热腐蚀行为的影响

徐仰涛<sup>1,2</sup> 夏天东<sup>1,2</sup> 闫健强<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室 兰州 730050;  
2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室 兰州 730050)

**摘要:** 研究了由  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W) 相沉淀强化的新型钴基 Co-Al-W 高温合金在 800 °C、75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl 熔盐中的热腐蚀动力学及合金元素 Mo、Nb、Ta 和 Ti 对合金热腐蚀行为的影响。研究发现, 2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金比 9.8W 合金具有更好的抗热腐蚀能力, Mo 和 Ti 对提高合金耐热腐蚀能力的效果比 Ta 和 Nb 显著。加入合金元素的合金热腐蚀膜由三层组成, 即主要由 Co 氧化物 CoO 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 组成的腐蚀膜外层, 由合金元素、Al、Co 及 W 复杂氧化物组成的中间过渡层和由 Al、Co 氧化物组成的腐蚀膜内层。随着腐蚀时间的增加, 中间过渡层厚度逐渐增加, 热腐蚀膜内、外层厚度变化不大, 但内层致密性逐渐增加。

**关键词:** Co-Al-W 合金 合金元素 热腐蚀

**中图分类号:** TG172.6; TG146.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 06-0457-08

## 1 前言

高温腐蚀作为多学科的交叉点, 其研究必然会促进相关学科的发展<sup>[1]</sup>, 为此许多研究者对新研制的合金, 在其力学性能研究取得一定进展的前提下, 对其耐高温氧化腐蚀性能进行了大量的研究<sup>[2~6]</sup>, 提出了高温氧化腐蚀机理<sup>[7,8]</sup>。但由于影响热腐蚀的因素非常复杂。诸如合金的组成、制备工艺、沉积物的组成、腐蚀温度及腐蚀方式等都是影响合金腐蚀的重要因素<sup>[9]</sup>。不同合金在不同腐蚀条件下, 抗腐蚀性差异很大, 因而模拟合金的使用环境对其进行抗腐蚀性能研究, 是评价高温合金应用的重要工作<sup>[10]</sup>。

最近, Sato 等<sup>[11]</sup>发现了 L12 结构的、较为稳定  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W) 沉淀强化的新型 Co-Al-W 合金。随后 Suzuki 等<sup>[12]</sup>运用悬浮感应熔炼方法制备了 Co-Al-W 和加入合金元素的 Co-Al-W-Ta 合金。他们发现, 在连续的两相 ( $\gamma'+\gamma$ ) 微观结构中, 细晶粒、六边形状、有规则连续密排的  $\gamma'$  相沉积在  $\gamma$ -Co 基体上。由于钴基合金具有良好的抗氧化、耐腐蚀和耐磨损能力, 常用于制造燃气涡轮机的叶片等<sup>[13]</sup>。用  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W) 沉淀强化的 Co-Al-W 合金将成为在高

温、强腐蚀磨损、强氧化性环境(如汽化煤装置、发电系统, 常为高硫含量的劣质油和燃气)中使用满足“极端”使用条件的高温合金。但至今未见到对新型 Co-Al-W 合金耐热腐蚀性能的相关研究报道。

本文研究新型 Co-Al-W 合金在 800 °C 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl 混合熔盐中的热腐蚀行为, 并研究合金元素 Mo、Nb、Ta 和 Ti 在合金热腐蚀中的行为。

## 2 实验方法

真空电弧熔炼制备 Co-Al-W 合金原料为钨粉 (0.98  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.8%), 铝粉 (3.59  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.5%), 钴粉 (4.5  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.0%) 及元素 Mo、Nb、Ta、Ti 粉, 按表 1 所示合金理论含量 (at.%) 进行配比。用 METTLER AE240 型电子天平称量 30 g 粉末经 QM-1SP4 行星式球磨机混合均匀 (球料比 1.3:1, 转速 200 r/min, 球磨 3 h) 后在岛津万能材料实验机上用自制模具压制成试验试样 (压坯压力 90 MPa), 将压制试样置于石墨坩埚中用 WS-4 非自耗电弧熔炼炉 (氩气保护) 制备合金。用能量色散 X 荧光光谱仪 (EDXRF) 对制备合金化学成分如表 1。制备合金均经均匀化处理 1350 °C/2 h, 时效处理 850 °C/2 h。

制备合金加工成 15 mm×12 mm×3 mm 的薄片试样, 用水砂纸逐级打磨至 1000<sup>#</sup> 后, 在乙醇和丙酮混合溶液中用 KQ-250D 超声波清洗机清洗并置于红

定稿日期: 2009-10-20

基金项目: 2009 年中国科学院西部之光项目和甘肃省中青年科技基金计划项目 (099RJYA018) 资助

作者简介: 徐仰涛, 1978 年生, 讲师, 硕士, 研究方向为腐蚀与防护

通讯作者: 徐仰涛, E-mail: xuyt@lut.cn

**Table 1** Measured chemical compositions of Co-Al-W based alloys (mass%)

nominal compositions (at.%)	shortened form	Co	Al	W	C	Fe	Mo	Cu
Co-8.8Al-9.8W	9.8W	Bal.	11.240	23.941	0.048	Residual 2.401		
Co-8.8Al-9.8W-2Mo	2Mo	Bal.	8.239	25.024	0.062	Mo 2.174	Residual 1.250	
Co-8.8Al-9.8W-2Nb	2Nb	Bal.	8.920	24.580	0.107	Nb 2.354	Residual 2.869	
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	2Ta	Bal.	8.170	23.964	0.081	Ta 4.329	Residual 1.096	
Co-8.8Al-9.8W-2Ti	2Ti	Bal.	10.506	24.931	0.073	Ti 1.126	Residual 1.263	

外灯下烘烤。同时在各表面涂敷用分析纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaCl}$  配制的 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25%  $\text{NaCl}$  饱和水溶液,直至获得一层均匀的混合盐膜,并控制涂盐量在  $0.9 \text{ mg/cm}^2 \sim 1.2 \text{ mg/cm}^2$  之间。再将涂盐试样连同在预定实验温度下烘烤至恒重、洗净的瓷舟放入 KSF 15-16 型意丰电炉(控温精度为  $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  进行热腐蚀试验。腐蚀时间为 2 h、4 h、8 h、12 h、16 h、20 h,取出试样在 DT-100 光电分析天平(感量为 0.1 mg) 称重,实验值为 3 个试样平均值。腐蚀试样表面盐膜用沸水清洗后在 30%  $\text{NaOH}$ +2%  $\text{KMnO}_4$  水溶液中煮沸 2 h,用超声波清洗仪清洗 20 min,再用纯净水清洗、脱水。

用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 对试样微观形貌进行分析。用 EPMA-1600 型电子探针分析仪观察腐蚀产物组成、形貌和元素分布。

### 3 实验结果与分析

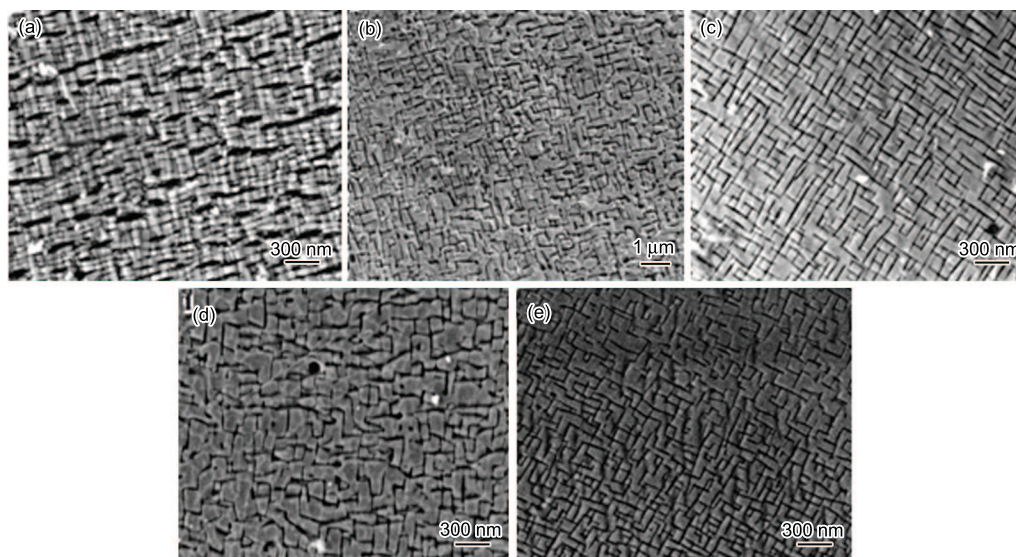
#### 3.1 合金微观形貌

图 1 为真空电弧熔炼制备 Co-Al-W 合金微观形貌。由图 1a 可知,9.8W 合金微观组织由富  $\gamma$ -Co 基体及其上  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  强化相和少量碳化物共同组成。由图 1b~e 可知,2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金微观组织由富钴基体及其上  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  强化相和

该相起稳定作用的 A3B 相 ( $\text{Co}_3\text{Ta}$ 、 $\text{Co}_3\text{Nb}$ 、 $\text{Co}_3\text{Mo}$  和  $\text{Co}_3\text{Ti}$ ) 和少量碳化物组成。其中,合金化元素微观组织中呈不规则多边形,边长大小不等,与  $\gamma$ -Co 基体界面连续的是  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  和  $\text{Co}_3\text{Ta}(\text{Nb, Mo 和 Ti})$  强化相。沉淀强化相  $\gamma'$  是合金在固溶和时效处理过程中逐渐形成的,合金元素对亚稳态  $\gamma'$  强化相起稳定作用。这与 Sato 等<sup>[11]</sup>发现新型 Co-Al-W 合金中  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  强化相的形态和分布形式相同。

#### 3.2 热腐蚀动力学

图 2 为 9.8W、2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25%  $\text{NaCl}$  熔盐中质量变化 ( $\Delta W$ ) 及其平方值随时间 ( $t$ ) 变化的热腐蚀动力学曲线。由图可知,合金腐蚀增重随腐蚀时间的增加而增加,合金腐蚀 4 h 后增重随腐蚀时间的增加程度逐渐变慢。通常情况下,合金热腐蚀过程分为起始阶段和增长阶段,由于涂盐腐蚀是一种加速腐蚀,所以热腐蚀的起始阶段较短<sup>[14]</sup>。腐蚀初期 (<4 h),氧化增重很快。腐蚀膜处于生长阶段后,腐蚀增重平稳增长。本实验腐蚀 4 h 以后,腐蚀膜增长非常缓慢,在某些阶段有失重现象发生<sup>[15]</sup>。腐蚀膜断面形貌表明,这种现象是由于保护性氧化膜挥发或膜破裂<sup>[16]</sup>及在腐蚀过程中反应产生的挥发性物质<sup>[10]</sup>所致。2Mo 和 2Ti 合金的腐蚀增重比其他合金小,合金化元素 Mo 和 Ti



**Fig.1** Micrographs of 9.8W (a) 2Mo (b) 2Nb (c) 2Ta (d) and 2Ti (e) superalloys by vacuum arc induction melting

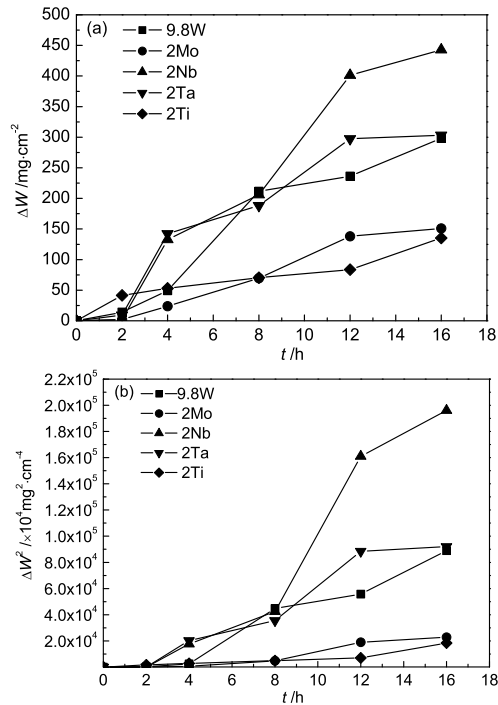


Fig.2 Kinetic curves of hot corrosion of Co-Al-W superalloys at 800 °C (a)  $\Delta W$  vs  $t$  (b)  $\Delta W^2$  vs  $t$

对提高 9.8W 合金耐热腐蚀能力的效果较好。

利用 Origin 曲线拟合功能对图 2 曲线进行拟合, 方程形式为  $Y^2=A+BX$ ,  $Y$  代表单位面积腐蚀增重,  $X$  代表腐蚀时间,  $B$  代表腐蚀进度, 拟合结果如表 2。

由表 2 可预测几种合金在 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$   $\text{NaCl}$  800 °C 熔盐中腐蚀速度由快到慢依次为 2Nb、2Ta、9.8W、2Mo 和 2Ti。

### 3.3 XRD 分析

合金在 800 °C、2 h 和 16 h 静态空气中涂 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$   $\text{NaCl}$  混合盐腐蚀试样 X 射线衍射分

析结果见表 3, 表中所列出腐蚀产物不包含所涂的盐。由表可知, Co-Al-W 合金在 800 °C、2 h 涂盐腐蚀后, 存在相除表面残留的盐 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ ) 外, 有两类化合物, 一类是氧化物  $\text{CoO}$  和  $\text{NaTaO}_3$ , 一类是硫化物  $\text{Co}_9\text{S}_8$ 。当合金涂盐腐蚀时间增加至 16 h 时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征峰减少, 其它氧化物、硫化物峰位没有变化, 强度有所增强, 并出现  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的多个衍射峰。说明随腐蚀时间的增加, 硫化物逐渐增多。

由于 X 射线穿透深度的限制, 表中所列氧化物和硫化物主要存在于表面和次表面。由此可见, Co-Al-W 合金在 800 °C 熔盐 (75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$   $\text{NaCl}$ ) 热腐蚀后, 腐蚀产物主要是  $\text{CoO}$ , 含有  $\text{CoWO}_4$ 、 $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  及少量硫化物  $\text{Co}_9\text{S}_8$  等构成。由于  $\text{CoO}$  激活能高于  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 高温下优先氧化成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 只有少部分  $\text{CoO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  存在。因此由  $\text{CoO}$  组成保护膜的耐高温氧化能力就相对强一些<sup>[17]</sup>。对于 2Ti 合金, 表面形成  $\text{TiO}_2$  是一种保护性比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  差的氧化物,  $\text{TiO}_2$  相对量越大, 反而会加速合金的腐蚀氧化<sup>[18]</sup>。

### 3.4 表面形貌

3.4.1 宏观形貌 从 9.8W、2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金不同时间腐蚀宏观形貌来看, 腐蚀时间增加, 腐蚀物颗粒细小, 整个表面很不平整, 腐蚀膜逐渐呈蓬松状突起, 使表面变得越来越不规则, 脱落程度越来越严重。经 16 h 腐蚀后, 9.8W 合金去除腐蚀产物后表面有蚀坑, 呈灰黑色; 2Nb 合金表面腐蚀层易脱落, 呈灰黑色; 2Ta 合金腐蚀产物致密性好, 去除产物后表面光滑; 2Ti 合金腐蚀增重较小。

2Mo 合金经 2 h、4 h、8 h、12 h、16 h 腐蚀后观察发现, 随着腐蚀时间的增加, 腐蚀膜逐渐增厚, 越来越不平整, 逐渐出现蓬松、突起鼓包、脱落现象,

Table 2 Curve fitting mass gain and hot corrosion of Co-Al-W superalloys at 800 °C

alloys	$\Delta W$ / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta W^2$ / $\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}$
Co-8.8Al-9.8W	$Y=-12.7373+20.78637X$	$Y^2=-15816.76322+6459.14702X$
Co-8.8Al-9.8W-2Mo	$Y=-19.01867+11.4214X$	$Y^2=-5741.21013+1809.34492X$
Co-8.8Al-9.8W-2Nb	$Y=-27.60595+31.49226X$	$Y^2=-43005.04283+15052.47965X$
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	$Y=20.60776+19.94481X$	$Y^2=-11283.3394+6970.67331X$
Co-8.8Al-9.8W-2Ti	$Y=25.33953+6.12222X$	$Y^2=-1944.232+1059.982X$

Table 3 Phase constitution of oxide scales of 9.8W, 2Mo, 2Nb, 2Ta and 2Ti superalloys corroded in presence of 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$   $\text{NaCl}$  deposit film for 2 h and 16 h at 800 °C

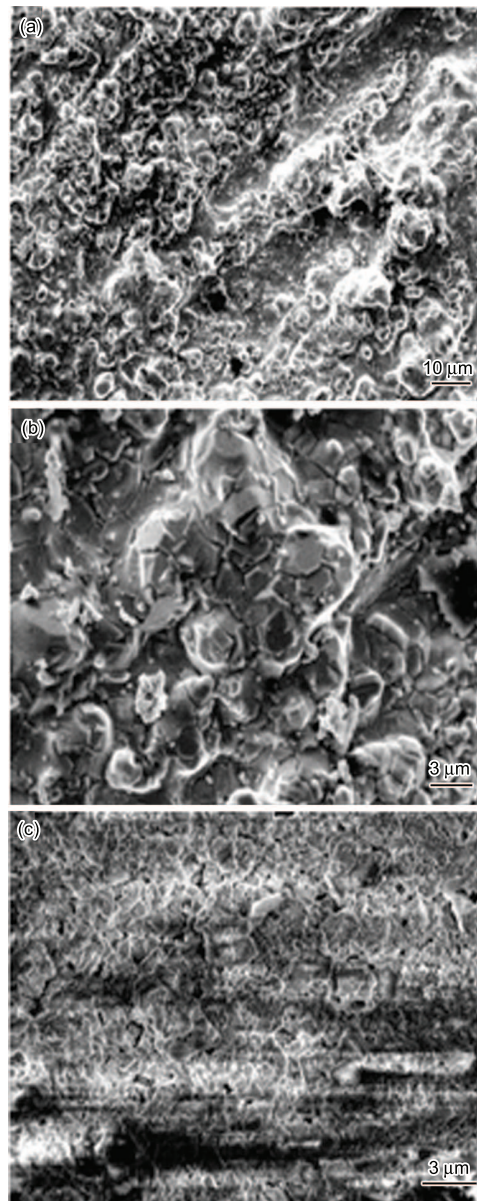
alloys	2 h	16 h
Co-8.8Al-9.8W	$\text{CoO}$	$\text{CoWO}_4$ , $\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ , $\text{CoO}$
Co-8.8Al-9.8W-2Mo	$\text{CoO}$ , $\text{Co}_9\text{S}_8$	$\text{CoO}$ , $\text{CoWO}_4$ , $\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Na}_3\text{Mo}_3\text{O}_6$
Co-8.8Al-9.8W-2Nb	$\text{CoO}$	$\text{CoO}$ , $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ , $\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Na}_2\text{Nb}_7\text{O}_9$
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	$\text{CoO}$ , $\text{NaTaO}_3$	$\text{TaO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{Na}_{1.22}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.11}$ , $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$
Co-8.8Al-9.8W-2Ti	$\text{CoO}$ , $\text{Co}_9\text{S}_8$	$\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ , $\text{CoWO}_4$ , $\text{CoO}$

去除腐蚀膜后表面呈钴的氧化色。

**3.4.2 微观形貌** 以 2Mo 合金为例, 2Mo 合金经 2 h(图 3a)、4 h(图 3b) 和 12 h(图 3c) 腐蚀微观形貌分析可知, 腐蚀 2 h 之后, 低倍显示, 2Mo 的表层出现了明显的蚀坑和沿晶界开裂的沟槽。根据合金腐蚀机理, 这种腐蚀分为两个阶段, 即腐蚀初始阶段和腐蚀扩展(加速)阶段。Luthra<sup>[19]</sup> 把 Co 基合金发生快速低温热腐蚀的机制总结为 Co 或 Co 的氧化物在合金表面发生溶解并由此阻止了保护性氧化膜的形成。在腐蚀的初始阶段, 因合金中的 Co 含量高, 在试样表面迅速生成一层  $\text{Co}_3\text{O}_4$  膜。合金中的 Mo、Al 等含量少的元素发生内氧化, 并在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  膜的内侧分布较多。随腐蚀的进行, 合金表面的腐蚀膜逐渐增厚, 腐蚀膜内侧贫 Co 区的贫 Co 化加剧, 使得其他元素的相对浓度大大提高, Co 元素在腐蚀膜中的扩散速率增大。Co 在腐蚀膜/熔盐界面溶解并重新在液态盐膜中析出氧化物, 熔盐中的  $\text{Mo}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  可能参与了  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  还原反应并以氧化物的形式在熔盐中析出<sup>[19]</sup>。在整个腐蚀过程中, Co 和 CoO 在合金表面液态混合熔盐的溶解使得合金的腐蚀程度加重<sup>[20]</sup>。

**3.4.3 横截面形貌** 图 4 为 9.8W 合金热腐蚀横截面形貌。图 4a, b 和图 4c, d 分别为合金腐蚀 8 h 和 2 h 的截面形貌和微区线扫描元素分布。由图 5a, b 可知, 随腐蚀时间增加, 9.8W 合金腐蚀层明显变厚, 但表面腐蚀膜由三层构成, 即腐蚀膜最外层、中间层和最内层。由图 4c, d 合金腐蚀膜横截面线扫描元素分布可知, 最外层为富钴的氧化物, 中间过渡层主要由 Co、Al、Si、W 的复杂氧化物组成, 内腐蚀层是主要由 Co 和 Al 的氧化物组成。

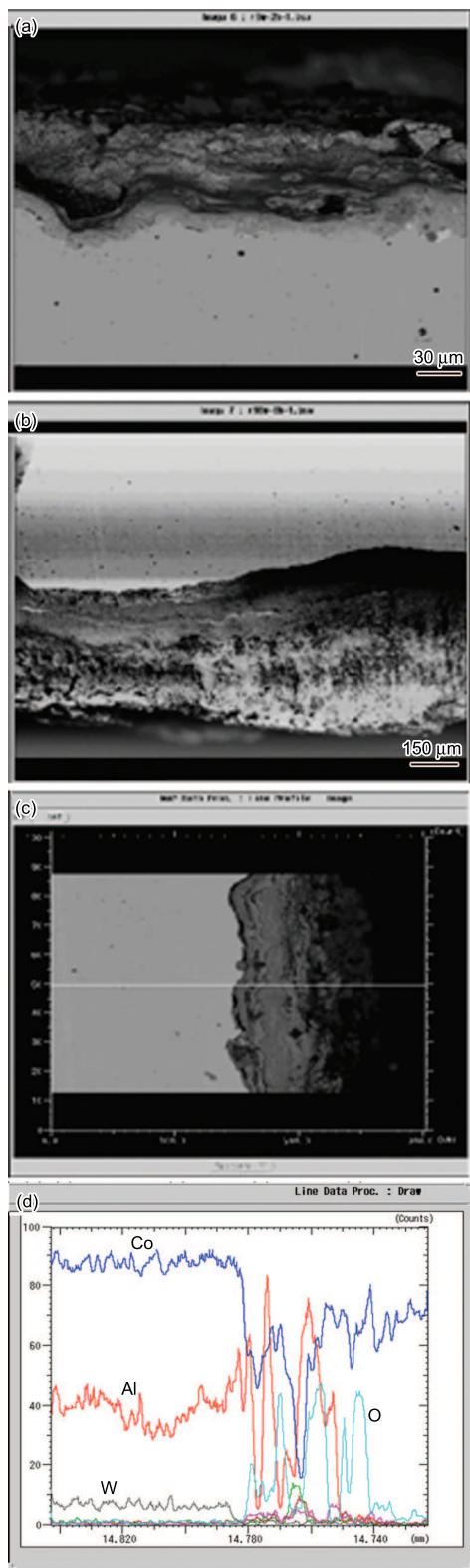
2Mo 合金经 2 h(图 5a)、4 h(图 5b)、8 h(图 5c)、16 h(图 5d) 和 20 h(图 5e) 腐蚀横截面形貌及元素线扫描结果可知, 随着腐蚀时间的增加, 2Mo 合金表面腐蚀膜变厚。合金腐蚀 20 h 之后出现沿晶界开裂的现象。由 2Mo 合金不同时间腐蚀横截面线扫描结果可知, 随着腐蚀时间的增加, 腐蚀膜最外层仍然由 Co 的氧化物主要是  $\text{Co}_3\text{O}_4$  组成。由于外层脱落该层的厚度变化不大。这与 Luthra 的研究结果相似<sup>[19]</sup>。他认为钴基合金在熔盐中的热腐蚀氧化膜最外层均是由  $\text{Co}_3\text{O}_4$  组成, 而且该层氧化膜在微观形貌中呈白色块状。中间过渡层腐蚀产物种类较复杂, 主要是 Mo、Al、Co 组成的复杂氧化物。随腐蚀时间的增加该层厚度逐渐增加。腐蚀膜最内层主要由 Co 和 Al 的氧化物组成。随着腐蚀时间的增加, 热腐蚀膜最内层的厚度增加不大, 这是因为 Al 的氧化物保护所致, 由于 Al 的氧化膜比较致密, 可以隔离空气中的氧和基体的接触, 由 Co 和 Al 组成腐蚀膜最内层的氧化



**Fig.3** Morphologies of the 2Mo alloy after hot corrosion at 800 °C for 2 h (a), 4 h (b) and (c) 12 h

速度随着腐蚀时间的增加逐渐变慢。

图 6 为 2Nb、2Ta 和 2Ti 合金腐蚀 2 h 横截面形貌。通过对 2Nb(图 6a)、2Ta(图 6b) 和 2Ti(图 6c) 这三种合金腐蚀 2 h 的微区线扫描元素分布发现, 三种合金腐蚀氧化膜组成类似于 2Mo 合金腐蚀膜的结构。腐蚀膜最外层逐渐变薄, 主要是由于腐蚀膜外层脱落所致。中间过渡层产物种类较复杂, 但仍然主要是合金元素、Al、Co、W 的复杂氧化物组成。随着腐蚀时间的增加, 该层中含有 Al 的氧化物层越来越薄, 含量越来越高, 越来越致密, 出现了贫钴层。腐蚀膜最内层主要是由 Co 和 Al 的氧化物组成。随着腐蚀时间的增加, 腐蚀膜最内层的厚度增加不大, 氧化速度随着腐蚀时间的增加逐渐变慢, 主要是因为中间过渡层 Al 氧化物的保护所致, 该腐蚀氧化膜可



**Fig.4** Cross-sectional SEM micrographs (a, b) and linear scanning (c, d) of oxide scale formed on the 9.8W alloy hot corrosion at 800 °C at 8 h (a) and (b) 2 h

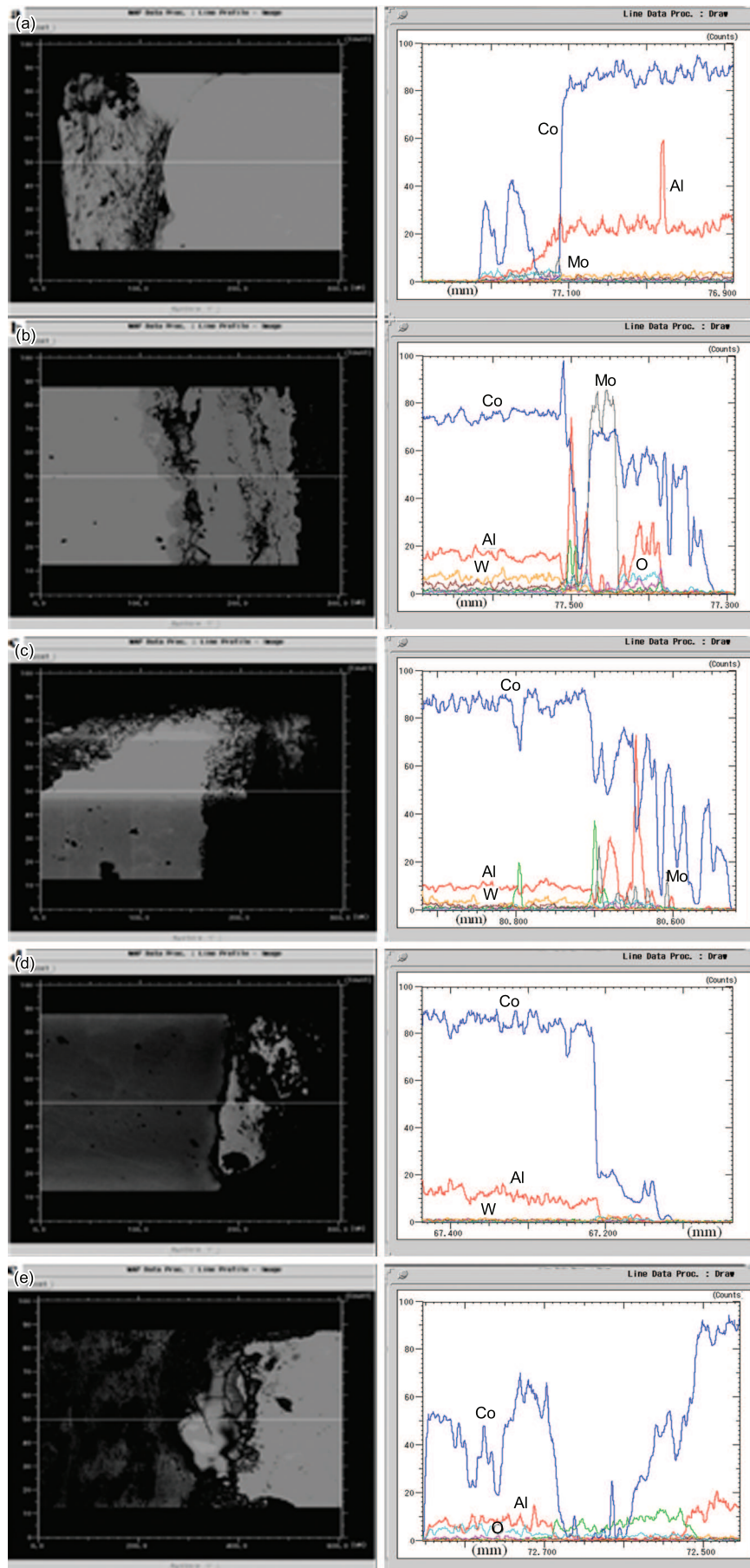
以隔离空气中的氧和基体的接触。2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金腐蚀膜没有出现明显的分层，而且腐蚀膜和基体之间没有出现明显的开裂和蚀孔穿透腐蚀膜而沿晶界进入基体合金中，在合金上形成孔洞现象

发生。

## 4 讨论

从合金在熔盐中腐蚀动力学曲线来看，2Ta 和 2Nb 合金随腐蚀时间的增加增重比 9.8W 合金稍多，而 2Mo 和 2Ti 合金的腐蚀增重较小，后两种合金在熔盐中腐蚀后表面腐蚀膜致密性较好，对基体合金的保护程度最好，2Mo 和 2Ti 合金耐热腐蚀性能好于 9.8W 合金。其原因是这两种合金元素容易在熔盐中优先氧化生成致密性较好的  $TiO_2$  和  $MoO_3$  腐蚀氧化膜，进而保护合金表面的进一步氧化。从腐蚀后合金表面腐蚀膜形态来看，随腐蚀时间的增加，合金表面形成蓬松状腐蚀膜团聚、开裂和脱落的现象越来越严重。从合金在熔盐中腐蚀冷却后表面腐蚀膜的结构和组成来看，随着腐蚀时间的增长，腐蚀膜最外层由于脱落逐渐变薄。中间过渡层腐蚀产物种类较复杂，腐蚀层的厚度随着腐蚀时间的增加而增加，各元素在腐蚀膜中的分布趋于均匀、稳定，腐蚀膜的结构逐渐均一，致密性逐渐增加。中间过渡层中 Al 氧化膜的保护作用使最内腐蚀层致密度增加，未出现腐蚀膜和基体分层、腐蚀膜和基体之间开裂和少数蚀孔穿透腐蚀膜的现象。

Zhang 等<sup>[21]</sup>对合金化元素在钴基高温合金中所起作用研究发现，元素 Al、Ti、Ta 和 Nb 可以促使合金在凝固过程中形成  $\gamma'$  相，进而提高合金的抗热腐蚀能力。同时 Ti 和 Nb 元素可以促使合金在凝固过程中形成对合金高温性能有害的 TCP 析出相。高温合金中 Ti 和 Ta 元素可以起到很好的强化作用，但 Nb 元素与高温合金中其他元素反应所起的综合作用研究结果不一致。在合金凝固过程中，Mo、Al、Ti、Ta 和 Nb 偏析在枝晶间区域，而 Co、W 元素分布在枝晶上，其中 Nb 的偏析是几种元素中最严重的<sup>[22]</sup>。加入合金元素 Al、Ti、Ta 和 Nb 均可以提高高温合金中  $\gamma'$  在  $\gamma$  基体上的体积分数和合金的高温性能，但这种有利作用无法从合金在热腐蚀环境中的微观组织形貌来确定这些合金化元素对合金耐热腐蚀能力的影响。他们认为，合金元素的加入在氧化性气氛中形成氧化膜会使合金中的腐蚀氧化膜更致密和稳定。但 Ta 和 Nb 元素在凝固过程中严重偏析会使富 Ta 和 Nb 区出现更多的热腐蚀裂纹。因此，这两种元素对高温合金热腐蚀性能的影响是两个方面的综合作用，最终对合金热腐蚀性能影响效果与合金化元素含量及合金凝固过程、凝固方式有关。图 2 中腐蚀动力学曲线与此相吻合。加入合金化元素的 Co-Al-W 合金微观形貌(图 3 和图 6)分析中也无法直接反应出这些元素对合金热腐蚀性能的影响效果，与此结论也相一致。



**Fig.5** Cross-sectional SEM micrographs and linear scanning of oxide scale formed on the 2Mo alloy hot corrosion at 800 °C for 2 h (a), 4 h (b), 8 h (c), 16 h (d) and (e) 20 h

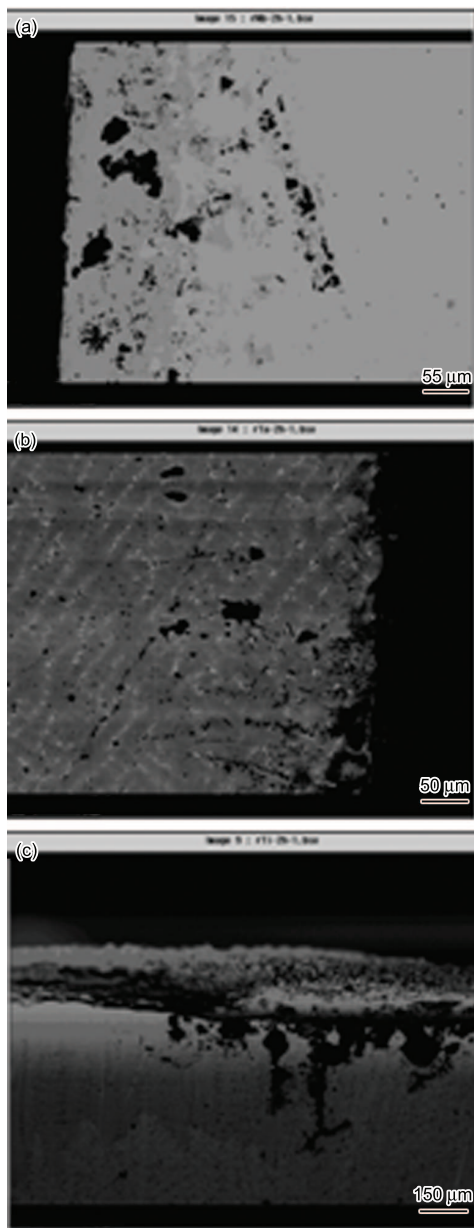


Fig.6 Cross-sectional SEM micrographs of oxide scale formed on the 2Nb (a) 2Ta (b) and 2Ti (c) alloys hot corrosion for 2 h at 800 °C

## 5 结论

(1) 2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金与 9.8W 合金相比具有更强的抗热腐蚀能力，但 Mo 和 Ti 对提高合金耐热腐蚀能力的影响比 Ta 和 Nb 大。

(2) 2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 的合金腐蚀膜与基体合金没有出现明显的脱层现象，也未见合金腐蚀后有少量蚀孔穿透腐蚀膜进入基体。

(3) 加入元素 Mo、Nb、Ta 和 Ti 后，Co-Al-W 合金腐蚀膜仍由三层组成。热腐蚀膜外层主要由 CoO 和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  组成。中间过渡层由合金元素、Al、Co 和 W 组成的复杂氧化物。随腐蚀时间的增加，该层厚度逐渐增加，该层中 Al 的氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄层致密性增加。热腐蚀膜最内层主要由 Co 和 Al 氧化物组

成。随腐蚀时间的增加，合金化元素氧化膜的保护作用使该层厚度变化不大。

## 参考文献

- [1] Chen L, Wang F G. Process in study on anti-high temperature oxidation alloy [J]. Mater. Rev., 2002, 16(5): 27-29 (陈磊, 王富岗. 抗高温氧化合金的研究进展 [J]. 材料导报, 2002, 16(5): 27-29)
- [2] Kai W, Lee C H, Lee T W, et al. Sulfidation behavior of Inconel 738 superalloy at 500-900 °C [J]. Oxid. Met., 2001, 56(1-2): 51-71
- [3] Misra R D K, Sivakumar R. Effect of NaCl vapor on the oxidation of Ni-Cr alloy [J]. Oxid. Met., 1986, 25(1-2): 83-92
- [4] Zhu R Z, Guo M J, Zuo Y. A Study of the mechanism of internal sulfidation-internal oxidation during hot corrosion of Ni-base alloys [J]. Oxid. Met., 1987, 27(5-6): 253-265
- [5] Bourhis Y, John C S.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and NaCl-induced hot corrosion of six nickel-base superalloys [J]. Oxid. Met., 1975, 9(6): 507-528
- [6] Kameswa S R. The role of NaCl in the hot-corrosion behavior of Nimonic alloy 90 [J]. Oxid. Met., 1986, 26(1-2): 33-44
- [7] Cui H, Zhang J S, Murata Y, et al. Hot corrosion behavior of Ni-based superalloy with higher Cr contents-part II. Mechanism of hot corrosion behavior [J]. J Univ. Sci. Technol. Beijing (Eng. Ed.), 1996, 3(2): 91-98
- [8] Huang Q Y, Li H K. High Temperature Alloy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000, 100-133 (黄乾尧, 李汉康. 高温合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000, 100-133)
- [9] Robert I, Rapp A. Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism [J]. Corros. Sci., 2002, 44(2): 209-221
- [10] Li Y, Guo J T, Yuan C, et al. Hot corrosion of nickel-base cast superalloy K35 at 800 °C [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25(4): 250-255 (李云, 郭建亭, 袁超等. 镍基铸造高温合金 K35 的热腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(4): 250-255)
- [11] Sato J, Omori T, Oikawa K, et al. Cobalt-base high-temperature alloys [J]. Science, 2006, 312: 90-93
- [12] Akane S, Garret C. de Nolf, Pollock. et al. Flow stress anomalies in  $\gamma/\gamma'$  two-phase Co-Al-W-base alloys [J]. Scr. Mater., 2007, 56(5): 385-388
- [13] Beltran A M. Superalloys II [M]. New York: Wiley, 1987: 135
- [14] Li S S, Han Y F, Xiao C B, et al. Corrosion resistances of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  based alloy IC6 and MCrAlY overlay coatings [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2003, 13(6): 1451-1455 (李树索, 韩雅芳, 肖程波等.  $\text{Ni}_3\text{Al}$  基合金 IC6 及 MCrAlY 包覆涂层的抗腐蚀性 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1451-1455)
- [15] Ecer G M, Meier G H. Oxidation of high-chromium Ni-Cr alloys [J]. Oxid. Met., 1979, 13(2): 119-158
- [16] Ben G, Abderrazlk, Moulin G, et al. Relation between impurities and oxide-scale growth mechanisms on Ni-34Cr and Ni-20Cr alloys. I. influence of C, Mn, and Si [J]. Oxid. Met., 1990, 33(3-4): 191-235

- [17] Liu P S, Liang K M. High-temperature oxidation behavior of the Co-base superalloy DZ40M in air [J]. *Oxid. Met.*, 2000, 53(3-4): 351-360
- [18] Liu P S. High temperature oxidation behavior of low pressure gas phase deposited aluminide coatings on Co-base superalloy DZ40M [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 1999, 19(3): 144-148  
(刘培生. DZ-40M 钴基合金低压气相沉积铝化物涂层的高温氧化行为 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1999, 19(3): 144-148)
- [19] Luthra K L. Low temperature hot corrosion of cobalt-base alloys: part I. Morphology of the reaction product [J]. *Metall. Trans.*, 1982, 13A: 1843-1852
- [20] Zhao S Q, Xie X S, Gaylord D. Corrosion of a new nickel base superalloy in coal-fired boiler environments [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2004, 40(6): 659-663  
(赵双群, 谢锡善, Gaylord D. 新型镍基高温合金在模拟燃煤锅炉环境中的腐蚀 [J]. *金属学报*, 2004, 40(6): 659-663)
- [21] Zhang J S, Hu Z Q, Murata Y, et al. Design and development of hot-resistant nickel-base single crystal superalloys by the d-electrons alloy design theory: part II. effects of refractory metals Ti, Ta and Nb on microstructure and properties [J]. *Metall. Trans.*, 1993, 24A: 2451-2463
- [22] Zhu Y S, Zhang S N, Xu L Y, et al. *Superalloys* [C]. Warrendale, PA: TMS, 1988, 703-12

## EFFECT OF ALLOYING ELEMENTS TO HOT CORROSION BEHAVIOR OF NOVEL Co-Al-W SUPERALLOY

XU Yangtao<sup>1,2</sup>, XIA Tiandong<sup>1,2</sup>, YAN Jianqiang<sup>1,2</sup>

(1. *State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;*

2. *Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)*

**Abstract:** Co-Al-W alloy is a kind of novel Co-based superalloy strengthened by ternary compound  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W) phase with the precipitation strengthening on  $\gamma$ -Co matrix. The paper studies the kinetic of hot corrosion of Co-Al-W superalloy at 800 °C in 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl molten salt and the effect on hot corrosion behavior of Co-Al-W alloy with alloying elements of Mo, Nb, Ta and Ti. The results show that the alloy of 2Mo, 2Nb, 2Ta and 2Ti have the superior anti-hot corrosion ability compared to 9.8W alloy. The anti-hot corrosion ability of Co-Al-W alloy with alloying elements Ta and Nb are inferior to Co-Al-W alloy adding Mo and Ti elements. The hot corrosion oxide scale with alloying elements of Mo, Nb, Ta and Ti is still made up of three layers, that is the external corrosion layer consists of Co oxide CoO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the intermediate mixed oxides layer composed of complex oxide and nonuniform oxide layer of alloying elements, Co, Al, W and an internal attacked layer with different compounds of Co, Al and O. With the increasing of corrosion times, the intermediate mixed oxides layer becomes thicker, the thickness of internal and external layer almost has no change, but compactness of internal layer is gradually increased.

**Key words:** Co-Al-W superalloys, alloying elements, hot corrosion